

FACULTÉ MIXTE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE
DE LYON

Année 1966 - N° 27

TITRE DE LA THÈSE

ACTION DES ESPÈCES CHIMIQUES
ISSUES DE LA RADIOLYSE DE L'EAU SUR LA
DOUBLE LIAISON CARBONE-CARBONE

THÈSE

présentée

à la Faculté mixte de Médecine et de Pharmacie de Lyon
et soutenue publiquement le 9 Novembre 1966
pour obtenir le grade de Docteur en Pharmacie (Doctorat d'Etat)

par

Yvonne LE ROUX

Pharmacien Licenciée ès Sciences

née le 5 Novembre 1937

à GOUESNOU (Finistère)

Travail de la Division de Chimie et Pharmacologie
du Centre de Recherches du Service de Santé des Armées.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553410_0011

FACULTÉ MIXTE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE
DE LYON

Année 1966 - N° 27

TITRE DE LA THÈSE

ACTION DES ESPÈCES CHIMIQUES
ISSUES DE LA RADIOLYSE DE L'EAU SUR LA
DOUBLE LIAISON CARBONE-CARBONE

THÈSE

présentée

à la Faculté mixte de Médecine et de Pharmacie de Lyon
et soutenue publiquement le 9 Novembre 1966
pour obtenir le grade de Docteur en Pharmacie (Doctorat d'Etat)

par

Yvonne LE ROUX

Pharmacien Licenciée ès Sciences

née le 5 Novembre 1937

à GOUESNOU (Finistère)

Travail de la Division de Chimie et Pharmacologie
du Centre de Recherches du Service de Santé des Armées.

FACULTE MIXTE DE MEDECINE
ET DE PHARMACIE DE LYON

PERSONNEL DE LA FACULTE

Doyens Honoraires :

M. J. LEPINE - Membre de l'Institut
M. H. HERMANN - Correspondant de l'Institut

Doyen :

M. J. F. CIER

Assesseurs :

M. M. LEVRAT
M. J. DORCHE

Conseiller Administratif :

M. H. PRUVOST

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. PATEL - LEPINE - TRILLAT - GARIN - GATE
MARTIN - GABRIELLE - SANTY - DUCLOS -
GUILLEMINET - HERMANN - ROCHET - POLLOSSON -
ENSELME - WERTHEIMER - SARROUY -

PROFESSEURS

MM. J. CIBERT	Clinique Urologique
P. PONTUS	Physique Biologique
M. CHAMBON	Chimie Organique et Toxicologie
F. PAUPERT-RAVAULT	Clinique médicale B
R. FROMENT	Clinique et Prophylaxie cardio-vasculaires
P. CROIZAT	Clinique médicale C
P. MALLET-GUY	Clinique chirurgicale A
L. REVOL	Pharmacie galénique
H. PIGEAUD	Clinique obstétricale
J. BOURRET	Médecine du Travail

MM. M. LEVRAT	Clinique médicale A
R. SOHIER	Bactériologie
G. NETIEN	Botanique et cryptogamie
P. BERTRAND	Clinique chirurgicale C
A. BADINAND	Chimie analytique pharmaceutique
B. DREVON	Pharmacie chimique et Pharmacologie
L. ROCHE	Médecine légale et Déontologie
J. COUDERT	Parasitologie et Pathologie exotique
P. MOUNIER-KUHN	Clinique d'Oto-Rhino-Laryngologie et d'Audiophonologie
L. PAUFIQUE	Clinique Ophtalmologique
H. THIERS	Clinique de Dermatologie, Syphiligraphie et Allergologie
J. BRUN	Clinique de Pneumophtisiologie
J. CREYSSEL	Clinique chirurgicale orthopédique et traumatologique
M. DARGENT	Clinique carcinologique
M. BERGER (1)	Physique nucléaire appliquée à la Médecine
A. GUICHARD	Anatomie pathologique
P. GIRARD	Pathologie générale et expérimentale
M. GIRARD	Clinique médicale D
M. LATARJET	Anatomie
R. PEYCELON	Clinique chirurgicale B
A. VACHON	Pathologie médicale
P. GALY	Physio-pathologie des voies respiratoires
J. PAPILLON	Radiologie
M. JEUNE	Clinique médicale infantile et Hygiène du 1er âge
A. GONIN	Thérapeutique
P. MONNET	Clinique médicale infantile B
J. CHATONNET	Physiologie B
P. GUINET	Clinique endocrinologique
H. COLLET (1)	Chimie générale et pharmaceutique
A. TRILLAT	Clinique de Chirurgie orthopédique
Ch. FREIDEL	Clinique stomatologique
J. MARION	Clinique de Chirurgie et d'Orthopédie infantiles
J. DORCHE	Matière médicale et Législation pharmaceutique
L. MANSUY (1)	Neurochirurgie
L. REVOL (1)	Hématologie
J. LECUIRE (1)	Neurochirurgie

MM. L. - P. DUMONT	Histologie et Embryologie
H. LIARAS (1)	Clinique chirurgicale propédeutique
L. PERROT	Chimie
J.F. CIER	Physiologie A
J. PERRIN	Thérapeutique chirurgicale et chirurgie opératoire
P. GOINARD (1)	Clinique thérapeutique chirurgicale et chirurgie expérimentale
P. MICHAUD	Clinique de Chirurgie cardiaque
M. PONT (1)	Médecine générale
J. TRAEGER (1)	Pathologie métabolique et rénale
J. MATHIEU	Clinique gynécologique
G. FAUCON	Biologie médicale et Pharmacodynamie
A. BERTOYE	Clinique des Maladies infectieuses
G. VIGNON	Hydrologie thérapeutique, climatologie et Ecologie sociale
D. VINCENT	Biochimie appliquée
A. CIER	Pharmacodynamie
L. COLOBERT	Chimie biologique et médicale

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM. ROMAN	Parasitologie
FEROLDI	Anatomie pathologique
MORET	Physique biologique
ODDOUX	Botanique et cryptogamie
de SOLLIERS	Chimie analytique
DESPIERRES	Médecine générale
GARIN	Parasitologie
TOLOT	Médecine du Travail
THIVOLET	Hygiène
MALLEIN	Chimie analytique

MAITRES DE CONFERENCES AGREGES TITULAIRES

MM. CREYSSEL R.	Chimie biologique
PINET	Electro-radiologie
GUYOTAT	Neuro-psychiatrie
DESCOTES	Chirurgie générale
JOUVET	Pathologie expérimentale
PEYRIN	Physique biologique
TOMMASI	Anatomie pathologique

MM. BUFFARD	Electro-radiologie
LEJEUNE	Médecine générale et thérapeutique
de MOURGES Fr.	Stomatologie
NAUSSAC	Maladies infectieuses
REBOUILLAT	Chirurgie générale
ROMAGNY	Pédiatrie
DELAHAYE	Médecine générale
DELEUZE	Anesthésiologie
GIRAUD	Electro-radiologie diagnostic et thérapeutique
MICHEL	Anesthésiologie
FRANCOIS	Pédiatrie et Puériculture
MICHOULIER	Chirurgie générale
COLOMB	Dermatologie
LAMBERT	Médecine générale
FRIES	Médecine générale
GILLY	Pédiatrie
ROBERT	Médecine générale
BOUCHET	Anatomie
BETHENOD	Pédiatrie
GERMAIN	Immunologie, sérologie, hématologie
KALB	Pneumo-phtisiologie
LARBRE	Pédiatrie
SOUSTELLE	Chirurgie générale
VIALA	Médecine générale
VINCENT	Bactériologie, parasitologie, virologie
GIROD	Histologie et embryologie
GRAS	Chimie biologique
COLIN	Médecine légale
BERTRAND	Chimie biologique
MARET	Chirurgie générale
VIALLIER-RAYNARD	Bactériologie
CHOLLAT	Electro-radiologie
FLEURETTE	Bactériologie
FLANDROIS	Physiologie
MOREL	Hématologie
TERMET	Chirurgie thoracique et cardio-vasculaire
FREDERICH	Pharmacologie
DAUDET	Chirurgie infantile
BRUNE	Médecine générale et Thérapeutique
LOMBARD-PLATET	Chirurgie générale
BOUVIER	Rhumatologie

MM. FREYCON	Pédiatrie
LAPRAS	Neuro-chirurgie
PELLET	Physiologie
DUQUESNEL	Electroradiologie
DEJOUR	Orthopédie et Traumatologie
MOULIN	Dermato-Vénérologie
PERRIN-FAYOLLE	Pneumo-phtisiologie
PALIARD	Médecine générale et Thérapeutique
MORGON	O. R. L.
PAUPERT-RAVAULT M.	Ophtalmologie
MOTIN	Anesthésiologie
PASQUIER	Médecine générale et Thérapeutique
VAUZELLE	Anatomie pathologique
CZYBA	Histologie et Embryologie
CABANAC	Physiologie
TOURAINÉ	Pneumo-phtisiologie
BEL	Médecine générale et Thérapeutique
CHARVET	Gynécologie obstétrique
MAYER	Cancérologie
SISTERON	Chirurgie thoracique et Cardio-vasculaire
BRAILLON	Anatomie et Chirurgie générale
VILLIERS	Chirurgie générale
LOUISOT	Chimie biologique
COURJON	Neuro-psychiatrie

MAITRES DE CONFERENCES AGREGES STAGIAIRES

MM. FAVRE-GILLY	Hématologie
RIFFAT	Hygiène
ROLLET	Pharmacie galénique
BIZOLLON	Physique

AGREGES EN EXERCICE

MM. BONAMOUR	Ophtalmologie
FRANCILLON	Chirurgie générale
NOTTER	Gynécologie obstétricale
DE MOURGUES G.	Chirurgie générale
DUMONT Martial	Obstétrique
SCHOTT	Neuro-Psychiatrie
DEVIC	Médecine générale

MM. SAUBIER	Chirurgie générale
DURAND	Urologie
HUGONNIER	Ophtalmologie
ALLEGRE	Neuro-chirurgie
GARDE	Médecine générale
FAYSSE	Orthopédie
GAILLARD	Oto-rhino-laryngologie
PERRIN André	Médecine générale
NORMAND	Médecine générale
MOUNIER-KUHN Alain	Chirurgie générale
MORNEX	Médecine générale
CHASSARD	Electro-radiologie
GARMIER	Obstétrique
DUMAS	Stomatologie
SCHNEPP	Orthopédie
NOEL	Médecine générale

Examineurs de la Thèse :

- Président : M. le Professeur A. CIER
- Assesseurs : MM. DREVON, COLLET, MALLEIN

A NOTRE PRESIDENT DE THESE

Monsieur le Professeur A. CIER

Professeur de Pharmacodynamie.
Maître de Recherches du Service
de Santé des Armées.

AUX MEMBRES DE NOTRE JURY

Monsieur le Professeur B. DREVON

Professeur de Pharmacie Chimique
et Pharmacologie.

Monsieur le Professeur H. COLLET

Professeur de Chimie Générale
et Pharmaceutique.

Monsieur le Professeur R. MALLEIN

Professeur de Chimie Analytique.

A Monsieur le Pharmacien-Chimiste-Capitaine NOFRE

Biologiste du Service de Santé des Armées

A Monsieur le Médecin Général-Inspecteur DUVAL

Directeur du Centre de Recherches du Service de
Santé des Armées

Monsieur le Professeur CIER nous a accueillie dans son laboratoire du Centre de Recherches du Service de Santé des Armées où nous avons pu réaliser ce travail. Nous le remercions très sincèrement de la confiance qu'il nous témoigne en nous permettant de soutenir aujourd'hui cette thèse. Nous ne saurions assez lui exprimer toute notre gratitude et notre respectueux attachement.

Monsieur le Professeur DREVON a été un de nos maîtres à la faculté. Très sensible à l'honneur qu'il nous fait en acceptant d'être un des membres de notre jury, nous le prions de trouver ici l'expression de nos respectueux remerciements.

Monsieur le Professeur COLLET a consenti à juger ce travail. Qu'il nous soit permis de l'en remercier très vivement.

Nous gardons un excellent souvenir du semestre passé à l'hôpital de l'Antiquaille dans le service de Monsieur le Professeur MALLEIN. Nous le remercions d'avoir bien voulu accepter de juger cette thèse et nous lui exprimons notre respectueuse reconnaissance.

Nous n'ignorons pas tout ce que nous devons à Monsieur le Pharmacien-Chimiste-Capitaine NOFRE qui a bien voulu, jour après jour, s'intéresser à nos recherches, nous apportant sans cesse des idées nouvelles. Ses connaissances, sa patience à notre égard, nous ont permis de mener à bien la réalisation de cette thèse. Nous l'assurons de notre réelle et très vive gratitude.

Les irradiations gamma ont pu être effectuées au Centre Lyonnais d'Applications Atomiques, grâce à l'obligeance de Monsieur VIDAL. Monsieur BRUNET et Monsieur COLLODIN nous y ont toujours fort aimablement accueillie et aidée dans notre tâche. Nous les en remercions très vivement.

Nous voudrions d'autre part associer à ce travail Madame NOYER, pour sa précieuse collaboration, et le personnel de la division de chimie et pharmacologie du Centre de Recherches du Service de Santé des Armées.

ACTION DES ESPECES CHIMIQUES ISSUES DE LA RADIOLYSE
DE L'EAU SUR LA DOUBLE LIAISON CARBONE-CARBONE

INTRODUCTION

On sait le danger que représentent pour les êtres vivants les radiations ionisantes et l'on conçoit aisément toute l'importance accordée aux problèmes de protection de l'individu ou de la matière vivante en général.

Ceux-ci peuvent être envisagés au niveau cellulaire. Mais, s'il est bien connu que l'action des rayonnements se traduit par des mutations, des cancérisations ou des nécroses, le mécanisme n'en est pas encore parfaitement élucidé. Son étude est cependant la voie qui permet d'aborder de la façon la moins empirique les problèmes de radioprotection, d'où l'intérêt des résultats obtenus "in vitro", et relatifs aux effets chimiques indirects des radiations sur telle ou telle molécule organique. On peut prévoir, en effet, que toute molécule pourra être modifiée...

Ce travail s'insère dans le cadre général des recherches d'ordre radiochimique entreprises dans cet esprit par la Division de Chimie et Pharmacologie du Centre de Recherches du Service de Santé des Armées, notamment sur les bases pyrimidiques, constituants des acides nucléiques. Il apparaît en effet que la double liaison carbone-carbone de ces bases est particulièrement sensible à l'action des radiations ionisantes. D'autres molécules biologiques "clés" comportent ainsi des liaisons insaturées. Par ailleurs, on ne saurait méconnaître l'importance des membranes intracellulaires et il est permis de penser que l'action des rayonnements sur les lipides de la paroi concerne en premier lieu les liaisons éthyléniques des acides gras. Le problème de la double liaison carbone-carbone se révèle donc intéressant à plus d'un titre. C'est pourquoi, afin de préciser dans quelles conditions les différentes espèces chimiques issues de la radiolyse de l'eau pouvaient réagir avec cette liaison, il nous a été demandé

d'étudier l'action des radiations ionisantes sur quelques substrats en solution aqueuse, substrats ayant en facteur commun une liaison éthylénique isolée, typique (cyclohexène, méthyl-1 cyclohexène) ou α -carbonylée (acides fumarique, maléique, aconitique).

Dans la première partie de notre exposé, nous verrons que, lors de la radiolyse de l'eau, outre l'hydrogène et le peroxyde d'hydrogène, trois espèces chimiquement très réactives sont libérées, le radical hydroxyle, l'atome d'hydrogène et l'électron hydraté, ces espèces pouvant être modifiées par réaction avec l'oxygène dissous (formation du radical perhydroxyle), sous l'influence du pH (interconversion des espèces réductrices, dissociation des radicaux hydroxyles et perhydroxyles ...) ou par diverses réactions inter-radicalaires. Nous rappellerons ensuite quelques propriétés typiques des alcènes (isomérisation, polymérisation, autoxydation, hydratation, hydroxylation, réduction), ce qui nous permettra d'envisager les différentes réactions susceptibles de se produire entre la liaison éthylénique et les espèces chimiques précédemment citées.

La seconde partie sera consacrée à nos recherches personnelles. Après avoir indiqué l'origine des produits utilisés, dont pour certains nous avons dû effectuer la synthèse, nous décrirons nos conditions expérimentales (processus réactionnels et techniques analytiques), puis exposerons nos résultats que nous essayerons d'interpréter dans un dernier chapitre.

Lors de cette discussion, nous verrons tout d'abord dans quelle mesure l'action des radiations ionisantes peut entraîner une isomérisation des composés éthyléniques. Il n'est pas impossible, en effet, que seuls certains isomères puissent jouer un rôle au niveau cellulaire, d'où l'intérêt de cette question. Nous tenterons ensuite de préciser les rôles respectifs des différentes espèces chimiques dans l'hydroxylation, l'hydratation ou la réduction de la double liaison carbone-carbone. L'aspect sté-

réochimique de la réaction d'addition radicalaire sera également envisagé.

Enfin, nous préciserons les conclusions que nous pensons pouvoir tirer de ce travail.

PREMIÈRE PARTIE

GENERALITES

CHAPITRE I

ESPECES CHIMIQUES ISSUES DE LA RADIOLYSE DE L'EAU

A - INTRODUCTION

L'action des radiations ionisantes sur l'eau a été et demeure l'objet d'un grand nombre d'études expérimentales et théoriques. Dès 1914, DEBIERNE (40, 41, 42) suggéra pour la première fois que les radicaux libres formés à partir de l'eau devaient être responsables de l'action chimique des radiations. Cette idée ne fut pas tout de suite acceptée mais fit lentement son chemin et, en 1944, WEISS attribua les effets connus des radiations sur les solutions aqueuses aux radicaux hydroxyles et aux atomes libres d'hydrogène (158). Le premier mécanisme physique plausible, expliquant la formation de radicaux, fut proposé par LEA (102).

Actuellement, le radical libre hydroxyle OH, l'atome libre d'hydrogène H, ou une espèce réductrice équivalente telle que l'électron hydraté, sont considérés comme les intermédiaires les plus importants dans la radiolyse de l'eau ou des solutions aqueuses.

B - INTERACTION DES RAYONNEMENTS IONISANTS AVEC LA MATIERE

Les rayonnements de haute énergie concernant la chimie des radiations sont, ou bien de nature électromagnétique (gamma, γ), ou bien de nature corpusculaire (neutrons rapides, particules α et β , protons, produits de fission rapides); nombre des effets qu'ils produisent sont analogues à ceux provoqués par des rayonnements moins énergétiques tels que la lumière visible ou ultraviolette. La chimie des radiations peut donc être considérée comme une extension de la photochimie. Une des propriétés caractéristiques de ces rayonnements étant de produire l'ionisation du milieu dans lequel ils sont absorbés, on utilise aussi le terme de radiations ionisantes (146, 103).

Un rayonnement gamma traversant une solution aqueuse peut céder une partie de son énergie* aux molécules de l'eau, donnant naissance à une traînée de molécules excitées et ionisées sur sa trajectoire. Les états excités sont produits quand les électrons liés dans les atomes et les molécules sont déplacés vers de nouvelles orbites plus éloignées du noyau (correspondant à une énergie supérieure à celle de l'état fondamental); les ions quand le gain d'énergie est suffisant pour que des électrons soient expulsés de la molécule. Si l'énergie de ces derniers est relativement faible (inférieure à 100 eV), leur rayon d'action est court et les ionisations qu'ils produisent sont situées près de l'ion parent, formant un essaim d'espèces excitées et ionisées. Mais ils peuvent être eux-mêmes suffisamment énergétiques pour produire à leur tour des ionisations et excitations réparties sur

* Le cobalt 60 émet des photons d'énergie égale à 1,332 et 1,173 MeV.

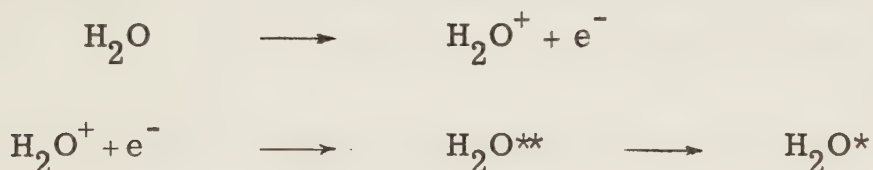
des parcours secondaires (rayons δ), branchés sur le trajet principal, ressemblant par leur structure à celui-ci, avec des paquets d'ionisations largement espacés le long du parcours. Les produits d'abord formés dans ces essaims sont des molécules d'eau excitées (H_2O^*), des molécules d'eau ionisées (H_2O^+) et des électrons ayant une énergie moyenne de 40 eV. Ces électrons sont rapidement ralentis en électrons de sub-excitation puis en électrons thermiques. (1, 93, 108, 144, 146).

1 - Excitation

Les radiations ionisantes peuvent donc produire des molécules excitées directement dans la solution aqueuse :



et, aussi indirectement, par neutralisation des ions formés :



Les molécules d'eau hautement excitées formées lors de la neutralisation (H_2O^{**}) perdent souvent une partie de leur énergie par des collisions avec d'autres molécules et tombent aux niveaux excités inférieurs (H_2O^*). Le retour à l'état fondamental se fait avec émission de fluorescence et des collisions ramènent rapidement l'énergie à sa valeur minimale en 5×10^{-13} seconde environ (dans certains cas, il peut y avoir, à l'état excité, passage d'un électron à l'état triplet correspondant à une énergie plus faible et à une inversion de spin. Le retour à l'état fondamental se fait alors

plus lentement (10^{-3} seconde ou quelquefois plus) avec émission de phosphorescence).

2 - Ionisation

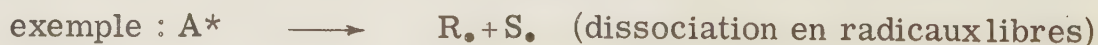
Les ionisations ont lieu par effet Compton (choc élastique entre photon et électron). La molécule, par suite de sa collision avec un photon d'énergie $h\nu$, est ionisée avec émission d'un électron dit de recul, qui à son tour excitera et ionisera les molécules d'eau. Un nouveau photon est émis, d'énergie inférieure, dans une direction faisant un certain angle avec la direction initiale.



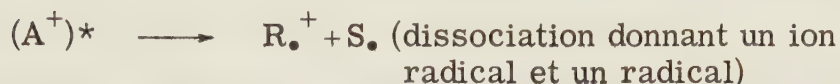
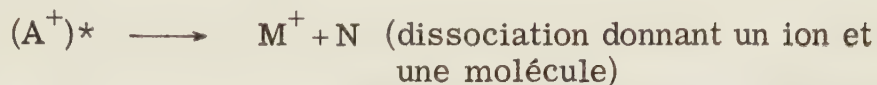
Les photons de faible énergie peuvent être absorbés entièrement par les atomes d'une autre manière, par effet photoélectrique. Leur énergie résiduelle est utilisée pour arracher un électron, l'excès de l'énergie du photon sur l'énergie de liaison de l'électron étant communiquée à ce dernier sous forme d'énergie cinétique.

3 - Dissociation

La dissociation des molécules excitées se produit lorsque l'électron passe de l'état fondamental à l'état excité au-dessus du seuil de dissociation. Les deux atomes se séparent alors complètement ; il peut y avoir formation de deux radicaux libres.



Les ions formés peuvent également se dissocier :



C - ESPECES CHIMIQUES

Les notions que l'on vient de rappeler s'appliquent en particulier à la molécule d'eau.

Les principales entités formées lors de l'irradiation de l'eau en l'absence d'oxygène sont le radical hydroxyle, l'électron hydraté, l'atome d'hydrogène, l'hydrogène moléculaire, et le peroxyde d'hydrogène.

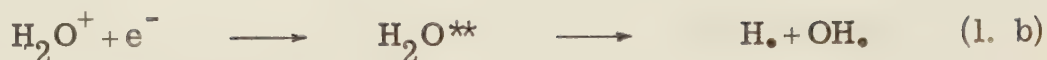
1 - Radical hydroxyle (82, 141, 144)

On peut résumer le processus d'ionisation de l'eau par la réaction :



Celles qui suivent l'ionisation sont encore matière à discussion et dépendent surtout de la distance traversée par l'électron. Selon SAMUEL et MAGEE (139), le produit de la neutralisation serait une molécule d'eau excitée qui se dissocierait en atome d'hydrogène et radical

hydroxyle :



Les radicaux seraient formés avec une énergie suffisante pour s'évader de la cage du solvant.

LEA (100) et GRAY (67) ont montré que, durant la thermalisation, l'électron se déplace de 150 Å environ de l'ion positif. Dans ce cas, l'ion et l'électron réagiraient indépendamment avec le solvant, l'ion provoquant la formation d'un radical hydroxyle près du site de l'ionisation :



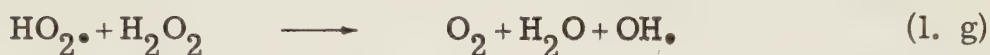
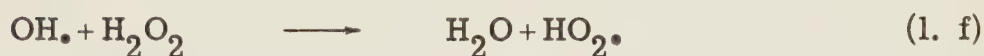
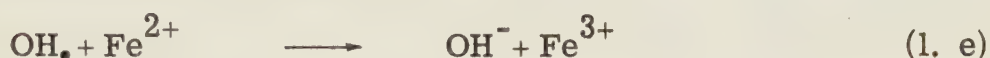
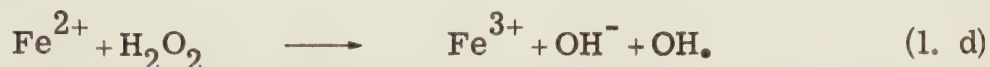
et l'électron amenant plus loin la formation d'un atome d'hydrogène. Quoi qu'il en soit, on obtient les mêmes produits, des radicaux hydroxyles et des atomes d'hydrogène (ou des électrons solvatés) bien que la distribution initiale des radicaux diffère dans les deux cas.

L'identité du radical OH produit dans la radiolyse de l'eau a été établie par comparaison avec les radicaux hydroxyles qui prennent naissance lors de la photolyse du peroxyde d'hydrogène et par réaction de Fenton. Outre les radiations ionisantes, d'autres méthodes permettent en effet d'obtenir des radicaux libres. Elles sont intéressantes parce que, judicieusement appliquées, elles rendent possible l'étude particulière de telle ou telle espèce chimique (116).

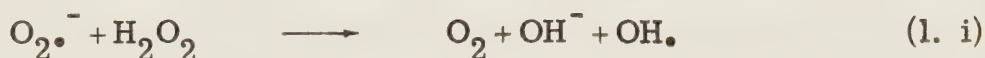
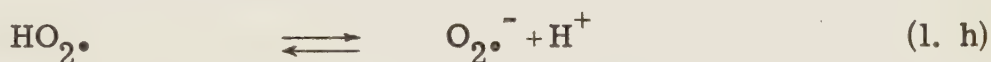
a) réaction de FENTON

De toutes les réactions d'oxydo-réduction susceptibles d'engendrer des radicaux libres, la plus connue est sans conteste la réaction de

FENTON (52, 53) produisant le radical hydroxyle OH par transfert électronique entre le peroxyde d'hydrogène et l'ion ferreux. Le mécanisme proposé par HABER et WEISS (71) et vérifié par d'autres auteurs (48, 155) peut être résumé par les équations suivantes :



Ce mécanisme est encore reconnu comme le plus satisfaisant, à quelques détails près ; on a proposé notamment (157) de remplacer la réaction (1. g) par :

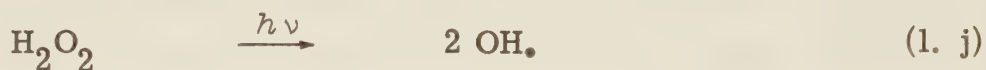


De nombreux ions de la série de transition peuvent remplacer l'ion ferreux mais celui-ci se révèle le plus actif (21). Quelques améliorations ont été suggérées (21). C'est ainsi que la chélation de l'ion ferreux augmente son pouvoir catalytique, permet sa solubilisation au pH voisin de la neutralité (7, 2) et évite toute réaction parasite entre les ions ferriques et les produits formés. Elle peut être réalisée par l'éthylène diamine tétracétate sodique (EDTA) ou par le pyrophosphate de sodium (119).

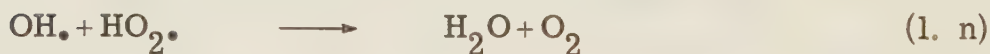
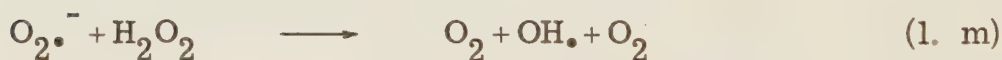
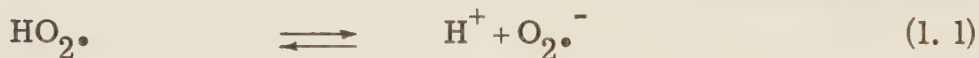
b) photolyse du peroxyde d'hydrogène

L'action sur un substrat du peroxyde d'hydrogène photolysé peut être rapportée presque entièrement à celle des radicaux libres hydroxyles.

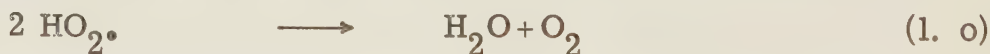
Sous l'action des rayons ultra-violet de longueur d'onde inférieure à $3700 \text{ \AA}$, la molécule de peroxyde d'hydrogène subit une scission homolytique selon l'équation (152) :



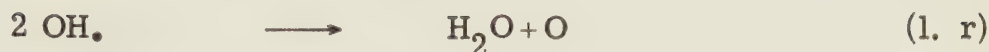
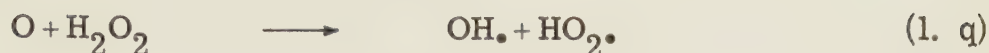
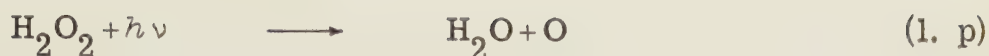
Les radicaux hydroxyles formés servent d'initiateurs à une réaction en chaîne (97) :



LEA (101) envisage la rupture de la chaîne d'une manière différente :



On a également suggéré (45, 87) l'intervention d'un atome libre d'oxygène comme initiateur de la réaction :



De nombreux travaux concernant la réactivité chimique du radical hydroxyle ont déjà été effectués et les études s'orientent maintenant sur les réactions des espèces réductrices.

2 - Espèces réductrices

a) - électron hydraté

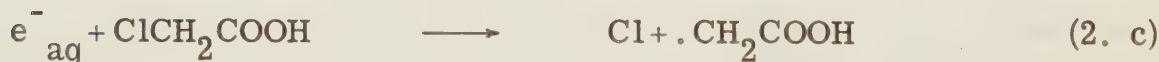
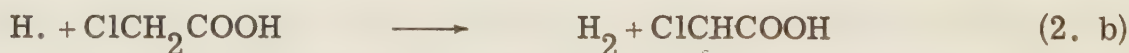
La réaction de l'électron thermique avec l'eau est relativement lente (au moins 10^{-11} sec) et PLATZMAN (130) conclut que l'électron ne pouvait engendrer cette réaction mais devait survivre sous forme d'un électron solvaté e_{aq}^- . L'électron solvaté réagirait de façon similaire à un atome d'hydrogène. D'autre part, HART et BOAG (10, 77) ont observé que l'irradiation de l'eau avec un faisceau d'électrons de haute énergie entraînait une forte absorption optique transitoire dans la région de la lumière visible. Les caractéristiques de l'absorption changent en présence de l'oxygène dissous (cette absorption est fortement abaissée) ; observée avec des solutions neutres ou alcalines, celle-ci est très faible et quelquefois absente dans les solutions acides. En examinant les effets des différents solvants ajoutés et en comparant l'aspect général du spectre avec le spectre connu des électrons solvatés dans l'ammoniaque liquide et dans le verre, on a été conduit à penser que des électrons hydratés prenaient naissance dans l'eau liquide. En effet, il est connu que les métaux alcalins se dissolvent très facilement dans l'ammoniaque liquide pour former des solutions d'un bleu

d'encre (le maximum d'absorption se trouve en fait situé dans l'infra-rouge à 7000 cm^{-1} environ), les propriétés des solutions variant très peu selon la nature du cation. L'absorption par les solutions aqueuses est environ deux fois plus grande (31, 35, 82, 108, 141, 144).

Il semble maintenant que, dans les solutions de pH supérieur à 3, l'électron solvaté ($e^-_{\text{aq}}, \text{H}_2\text{O}^-$), appelé aussi électron hydraté ou polaron négatif, soit l'espèce réductrice prédominante (36). Un plus petit nombre d'atomes d'hydrogène est probablement formé concurremment avec les électrons hydratés. Dans les solutions acides, les électrons solvatés peuvent être convertis en atomes d'hydrogène :

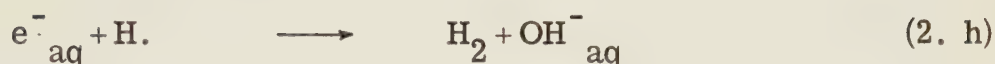
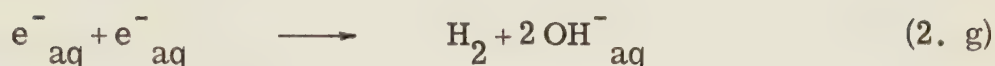
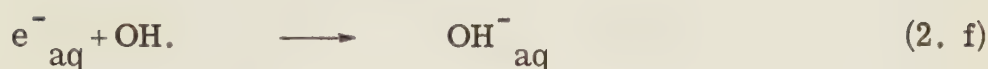
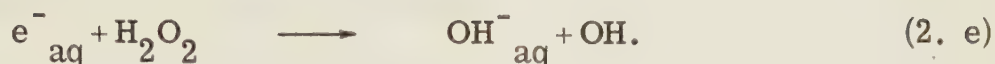


Par irradiation de solutions d'acide monochloracétique (83, 84), l'hydrogène, principal produit formé en solution acide, est remplacé par l'ion chlorure en solution neutre, ce qui semble logique si les espèces réductrices présentes sont principalement les atomes d'hydrogène et les électrons hydratés (6, 80, 144) :



Ainsi, quand les réactions chimiques qui se produisent dans les solutions acides et neutres irradiées sont différentes, cette hypothèse se trouve vérifiée.

L'électron hydraté peut réagir avec les intermédiaires formés. En solution neutre, dans l'eau pure, de nombreuses réactions prennent place simultanément, les plus importantes étant les suivantes :



L'une ou l'autre de ces réactions peut devenir préférentielle. Ainsi, un excès d'ions H_3O^+ (apportés par exemple par H_2SO_4) permet d'étudier plus spécifiquement l'atome d'hydrogène, la réaction (2. d) devenant prédominante. HART, GORDON et THOMAS (80) ont utilisé le méthanol en solution neutre ou alcaline ($pH \cong 12$) : le méthanol est ajouté pour éliminer les réactions de l'électron hydraté avec le radical hydroxyle (réaction 2. f) et les atomes d'hydrogène (réaction 2. h). Ces radicaux libres sont en effet très réactifs vis-à-vis de l'électron hydraté alors que le radical CH_2OH est relativement inerte. Les solutions alcalines permettent de neutraliser les ions hydrogène, donc d'éliminer la réaction (2. a).

Mais la réactivité de l'électron hydraté vis-à-vis de telle ou telle molécule organique ou des différents anions et cations minéraux n'est pas encore très bien établie. Dans ce dernier groupe réagissent surtout comme anions : ClO_3^- , $S_2O_3^{2-}$, NO_3^- , NO_2^- , $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^- ,

* Les constantes de vitesse des différentes réactions sont rassemblées dans le tableau I

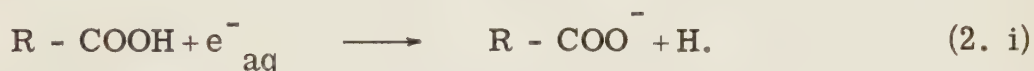
TABLEAU I

Constantes de vitesse des différentes réactions à 22 - 23° (108, 140).

Réactions		Constantes ($M^{-1} \text{ sec}^{-1}$)
2. d	$e^-_{\text{aq}} + H_3O^+$	$2,36 \times 10^{10}$
2. e	$e^-_{\text{aq}} + H_2O_2$	$1,23 \times 10^{10}$
2. f	$e^-_{\text{aq}} + OH.$	$\sim 3 \times 10^{10}$
2. g	$e^-_{\text{aq}} + e^-_{\text{aq}}$	$2 k = 1 \times 10^{10}$
2. h	$e^-_{\text{aq}} + H.$	$\sim 3 \times 10^{10}$
2. k	$H. + OH^-$	$1,5 - 3 \times 10^7$
2. l	$H. + OH.$	$2,5 \times 10^{10}$
2. m	$H. + H_2O_2$	$1,7 \times 10^8$
2. o	$H. + H.$	$2 k = 2,6 \times 10^{10}$
2. p	$OH. + OH.$	$2 k = 1,2 \times 10^{10}$
2. q	$OH. + H_2$	$4,5 \times 10^7$
2. r	$H. + H_2O_2$	$1,7 \times 10^8$
3. a	$H. + O_2$	$2,6 \times 10^{10}$
3. b	$e^-_{\text{aq}} + O_2$	$1,88 \times 10^{10}$

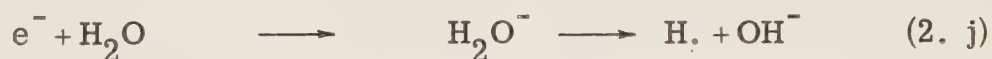
PO_4H_2^- , PO_4H^{2-} et comme cations : Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Yb^{3+} (2, 8, 9, 72, 147, 150).

De nombreuses molécules organiques sont également très réactives comme par exemple les cétones, les hydrocarbures halogénés, les acides halogénés, les bases puriques et pyrimidiques, les acides insaturés tels que les acides maléique et fumarique (ce qui justifie le choix de ces substrats). Les acides saturés (acides formique, acétique, succinique) sont au contraire peu réactifs. Ils possèdent cependant une faible réactivité à cause de la réaction (80,81).



b - atome d'hydrogène (82, 141, 144)

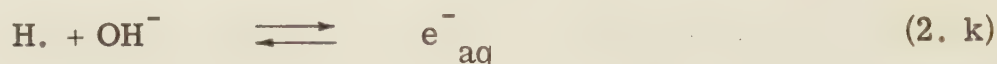
Selon les théories de LEA (100) et GRAY (67), l'ion et l'électron formés par ionisation de la molécule d'eau réagiraient, on l'a vu, indépendamment avec le solvant, l'atome d'hydrogène se formant plus loin, à une certaine distance du trajet de la particule :



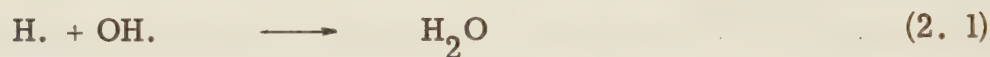
Selon les théories de SAMUEL et MAGEE (139), il proviendrait de la dissociation de la molécule d'eau excitée (réaction l. b).

Cet atome a été mis en évidence par CZAPSKI et STEIN (33, 34) qui ont montré que les cinétiques de réaction des atomes d'hydrogène (produits par une décharge dans l'hydrogène gazeux) dans diverses solutions sont identiques, aux erreurs d'expérience près, à celles qui sont observées dans la chimie des radiations de solutions acides de sulfate ferreux.

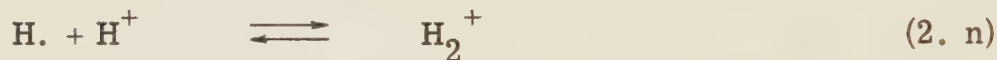
En solution alcaline (pH 11,5), l'atome d'hydrogène réagit avec l'ion hydroxyle pour produire l'électron hydraté (140) :



Il peut également réagir avec le radical hydroxyle ou le peroxyde d'hydrogène :

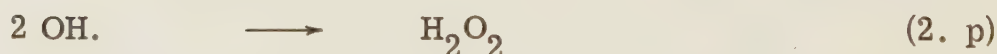
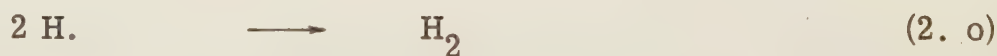


On a pensé qu'il réagirait aussi avec l'ion hydrogène (137, 159) :



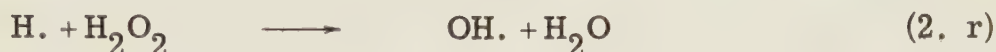
mais cette réaction est hypothétique.

Les radicaux seront répartis le long du trajet de la particule ionisante. La concentration peut être importante en certains points, d'où des réactions entre espèces chimiques différentes (réactions 2. d, 2. f, 2. l) et réactions entre espèces similaires :



La probabilité de ces réactions diminue rapidement et quelques radicaux échappent à la combinaison et diffusent dans le liquide. Le devenir des produits radicalaires et moléculaires dans l'eau dépend des substances présentes dans la solution avec laquelle elles peuvent réagir. En

l'absence de telles substances et en système fermé, les radicaux réagissent avec l'hydrogène (2. q) et le peroxyde d'hydrogène (2. r) pour reformer de l'eau :

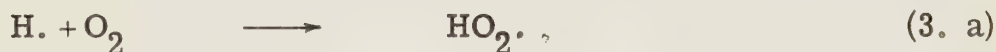


3 - Influence de l'oxygène et du pH

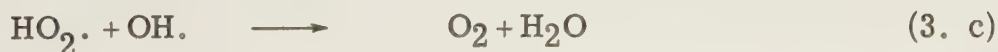
Quelques facteurs externes peuvent modifier la nature de la réactivité des radicaux produits lors de la radiolyse de l'eau.

a - oxygène (6, 87, 144)

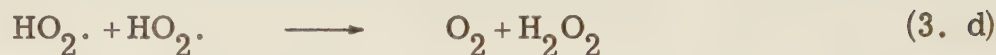
Les changements qui résultent de la présence de l'oxygène moléculaire dissous dans une solution aqueuse irradiée sont de deux sortes. Tout d'abord, certains sont la conséquence des réactions de l'oxygène avec les espèces réductrices produites à partir de l'eau par irradiation, c'est-à-dire l'atome d'hydrogène en solution acide et l'électron hydraté à pH plus élevé :



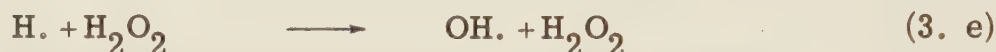
L'oxygène neutralise donc de façon efficace les atomes d'hydrogène en se combinant avec eux pour donner le radical perhydroxyle $\text{HO}_2\cdot$ qui n'est pas très réactif. Il réagit cependant avec les radicaux hydroxyles pour donner de l'oxygène :



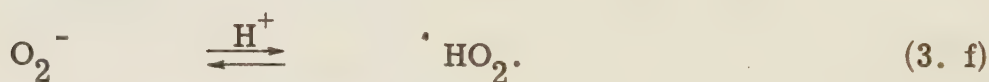
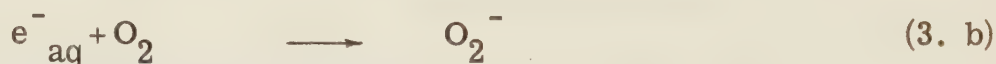
La réaction suivante se produit également :



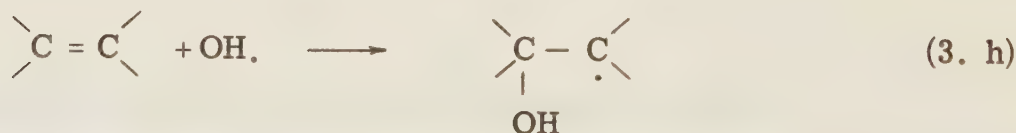
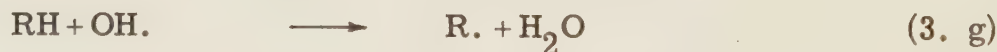
Le rendement en peroxyde d'hydrogène (4) augmente donc dans l'eau irradiée en présence d'oxygène à cause de la réaction (3. d) et parce que la réaction (3. a) empêche la réaction (3. e) :



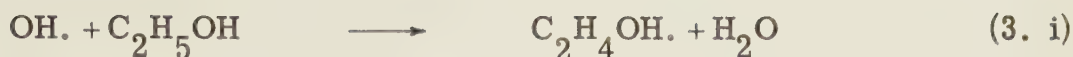
L'électron hydraté réagit de même avec l'oxygène :



En outre, certains effets résultent des réactions avec l'oxygène des intermédiaires, tels les radicaux libres organiques, formés à partir du substrat, ordinairement par attaque du radical $\text{OH}\cdot$:



La combinaison ou la dismutation de tels radicaux est prévenue par leur grande réactivité avec l'oxygène. Dans le cas le plus simple, il peut y avoir formation de $\text{HO}_2\cdot$ comme par exemple lors de l'irradiation de l'éthanol :



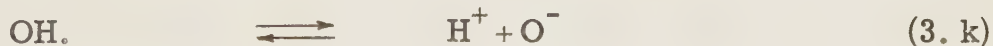
Mais l'addition d'oxygène avec formation d'un radical peroxyde se produit fréquemment. Ainsi, le radical $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\cdot$ a été observé comme espèce transitoire dans la radiolyse du cyclohexane en solution aérée. Comme $\text{HO}_2\cdot$, ces radicaux peroxydes ne sont pas très réactifs. En dehors de quelques cas de réactions en chaîne (acide linoléique), la réaction entre deux radicaux semble la plus fréquente (6).

b - pH (6, 8, 31, 35, 57, 73, 144)

Comme on l'a déjà vu, l'entité réductrice n'est pas la même en milieu alcalin et en milieu acide. Des interconversions sont possibles selon le pH (2. a et 2. k). Le pH est donc un facteur déterminant lors de la radiolyse de solutions aqueuses et son influence se fait sentir de diverses manières.

Un des effets serait l'association probable, relativement lente, d'un atome d'hydrogène et d'un ion hydrogène en solution acide [réaction 2. n dont le pK_a serait $\leq 2,7$ (137, 159)].

En solution alcaline, se produit une dissociation du radical hydroxyle :

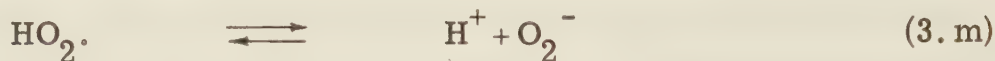


Le pK_a de la dissociation est voisin de 10 (78, 79). On peut donc s'attendre, vers pH 10-11, à des effets résultant du changement de OH en O^- . C'est ainsi que la réaction :

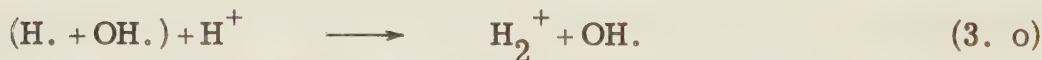
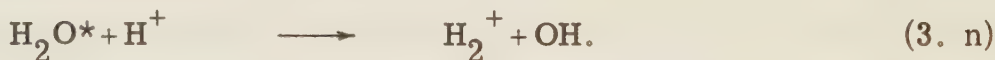


ne se produit pas avec $O_2^{\cdot -}$.

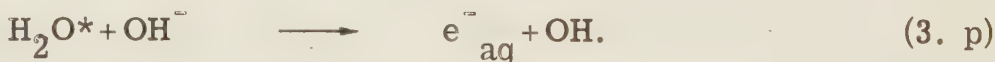
La dissociation du radical perhydroxyle (pK voisin de 4,3) se produit également en solution neutre ou alcaline (49) :



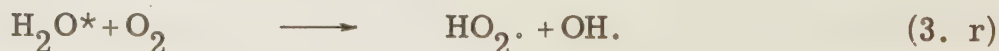
A des pH inférieurs à 3 et supérieurs à 11 environ, les rendements des espèces réductrices et des radicaux hydroxyles augmentent sans diminution correspondante des rendements de l'hydrogène moléculaire et du peroxyde d'hydrogène ; ceci se produit dans les systèmes aérés et désaérés. DANTON et PETERSON (36) ont suggéré que ces radicaux ou ces espèces réductrices proviendraient de l'attaque ou d'une molécule d'eau excitée ou d'une paire radicalaire isolée ($H_2O^{\cdot +}$ ou $H_2O^{\cdot -}$) prise au piège dans une cage de solvant, soit en milieu acide :



soit en milieu alcalin (37) :

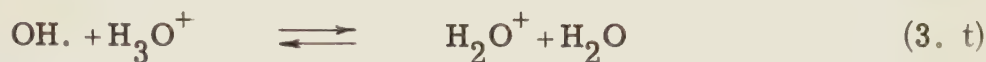


Les réactions avec l'oxygène seraient les suivantes :

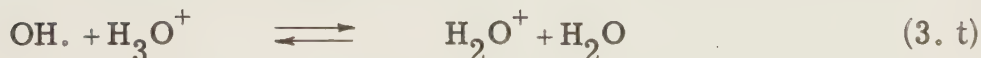
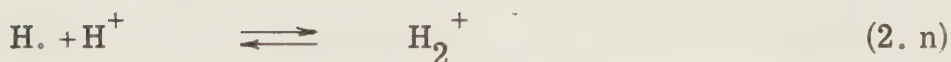
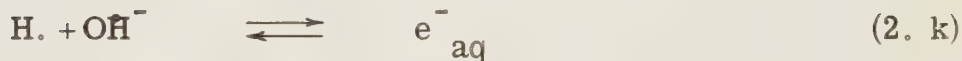




Il faut de plus noter la réaction (3. t), encore discutée, et qui se produirait en milieu acide (6) :



En résumé, il apparaît donc que, lors de la radiolyse de l'eau, trois espèces chimiquement très réactives sont libérées, le radical hydroxyle OH, l'électron hydraté e_{aq}^- et l'atome d'hydrogène H, les principales réactions étant les suivantes :



Les valeurs G^* de ces espèces ont été déterminées et sont égales respectivement à 2,59 pour $\text{OH}\cdot$, 2,58 pour e^-_{aq} et 0,55 pour $\text{H}\cdot$ (86). Les constantes de vitesse des réactions sont indiquées dans le tableau I. Quant au pK des espèces ionisables, il serait voisin de 11 pour $\text{H}\cdot$, compris entre 10 et 11 pour $\text{OH}\cdot$ et voisin de 4,3 pour $\text{HO}_2\cdot$.

* G : nombre d'espèces ou de molécules formées pour 100 eV absorbés.

D'autres valeurs sont rapportées dans la littérature concernant e^-_{aq} soit 2,65 (136) et 2,85 (56).

CHAPITRE II

CHIMIE , PHOTOCHEMIE ET RADIOCHEMIE DES ALCENES

A-INTRODUCTION

Avant d'aborder la partie originale de ce travail, relative à l'action des rayonnements ionisants sur la liaison éthylénique (isolée ou α -carbonylée) en solution aqueuse, il nous a paru utile de passer en revue quelques propriétés et réactions typiques des alcènes.

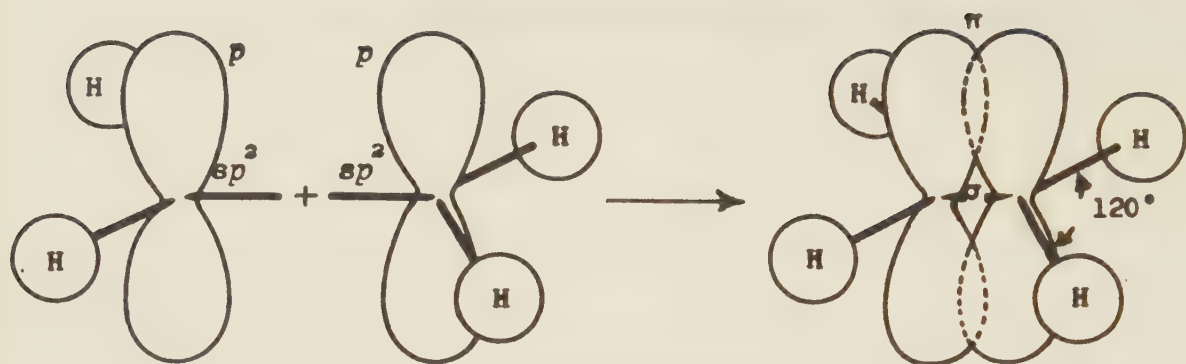
Nous rappellerons tout d'abord brièvement la nature de cette liaison éthylénique.

L'hybridation de deux orbitales du carbone ($1s^2$, $2s^2$, $2p$) avec une orbitale s donne trois orbitales sp^2 équivalentes, dont les axes de symétrie reposent dans un même plan et font entre eux des angles de 120° (hybridation trigonale). L'axe de la troisième orbitale p, qui n'a pas servi à l'hybridation, est perpendiculaire au plan formé par les axes des trois orbitales hybrides.

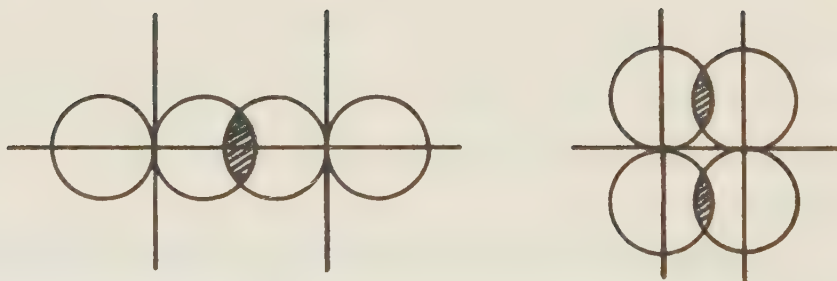
La liaison σ résulte du couplage axial des orbitales hybrides, c'est-à-dire du recouvrement des orbitales sp^2 dans un même plan (plan σ). Les orbitales moléculaires ainsi formées sont symétriques autour de la liaison.

Il reste donc sur l'orbitale p de chaque atome de carbone un

SCHEMA I



formule de l'éthylène

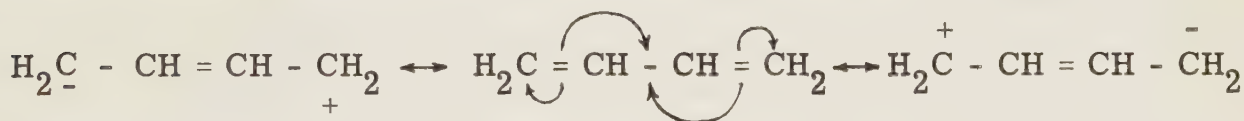


représentation schématique du recouvrement axial et latéral
des orbitales sp^2 et p.

électron célibataire qui n'a pas contribué à l'hybridation sp^2 . Les axes de ces orbitales p sont parallèles et les deux noyaux sont assez proches pour que les deux orbitales se recouvrent. Le recouvrement latéral de celles-ci forme l'orbitale π , ne possédant pas d'axe de symétrie et perpendiculaire au plan σ . Une rotation autour de l'axe joignant les deux carbones empêcherait cette fusion latérale. La liaison est donc rigide, ce qui permet l'existence de l'isomérisation cis-trans.

L'état énergétique des électrons varie notablement suivant qu'ils sont engagés dans un couplage axial ou latéral. Les électrons des liaisons σ se meuvent dans une zone bien délimitée et sont localisés autour de l'axe passant par les centres des deux atomes. Leur nuage électronique est difficilement affecté par les facteurs extérieurs, ce qui correspond à une faible polarisabilité des liaisons σ . Par contre, les électrons engagés dans les liaisons π , sont moins localisés, ce qui se traduit notamment par une grande polarisabilité de ces liaisons.

On observe dans certains cas la stabilisation d'une molécule par fusion latérale entre deux liaisons π si leurs plans nodaux coïncident (doubles liaisons conjuguées). Il existe alors plusieurs formes mésomères de la molécule, comme par exemple dans le butadiène :



L'effet mésomère concerne également la conjugaison d'un groupement carbonyle avec une double liaison carbone-carbone :



B - ISOMERISATION

L'isométrie géométrique est une conséquence de la restriction de la rotation autour de la double liaison carbone-carbone, l'isomère cis étant celui dans lequel deux atomes ou deux groupements identiques sont du même côté de la double liaison, l'isomère trans celui dans lequel ils se trouvent situés de part et d'autre de cette dernière.

Les isomères géométriques sont susceptibles de se transformer l'un en l'autre et cette isomérisation peut avoir des origines diverses.

1 - Isomérisation par la chaleur (39, 70)

Ainsi, en chauffant l'acide maléique, soit quelques degrés au-dessus de son point de fusion, soit dans le benzène, soit encore en solution aqueuse en tube scellé à 200°, on obtient de l'acide fumarique (70) :



Acide maléique (cis)

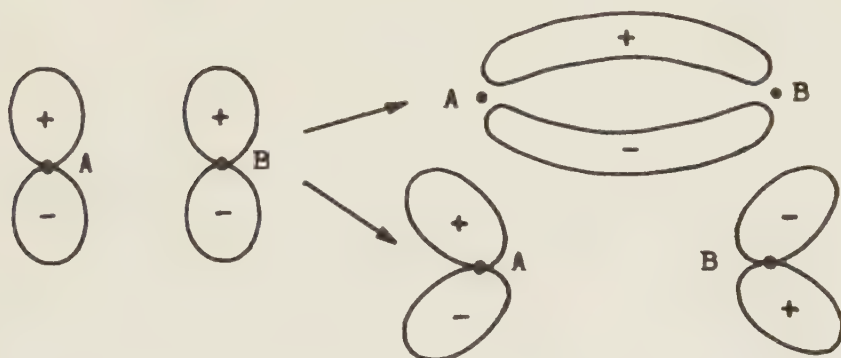
Acide fumarique (trans)

L'équilibre atteint dépend des constantes thermodynamiques (dans l'exemple choisi, il est en faveur de l'acide fumarique, le plus stable, en raison

de facteurs stériques).

L'isomérisation se produit après passage par un état intermédiaire dans lequel les deux orbitales atomiques constituant la liaison π sont perpendiculaires l'une à l'autre. Un des électrons de l'orbitale π liante passe sur une orbitale π^* antiliante d'énergie plus élevée. L'énergie minimale est alors atteinte par une rotation de 90° , permettant un chevauchement minimum des orbitales liantes et antiliantes.

SCHEMA II

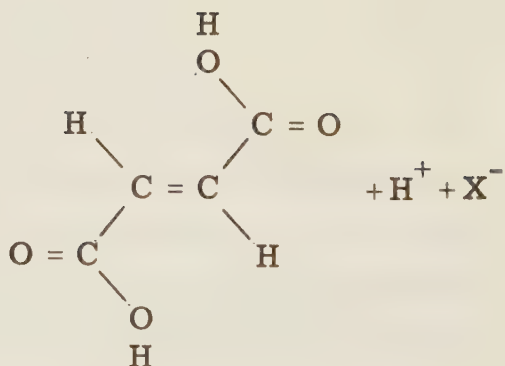
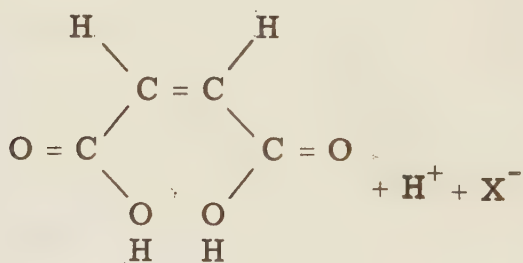
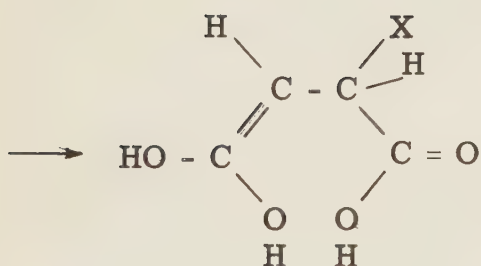
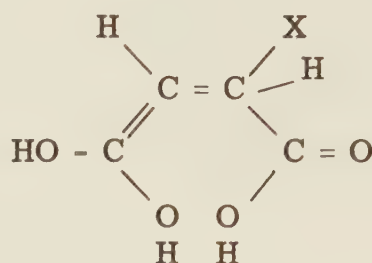
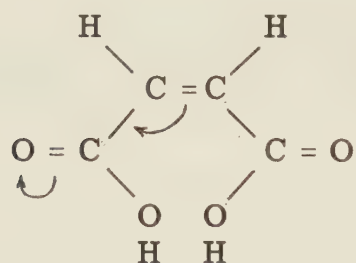


L'énergie d'activation dépend donc des différences d'énergie entre les orbitales π liantes et antiliantes. On a pensé que l'état triplet (il y aurait passage de l'état singulet à l'état triplet avant la rotation) pouvait intervenir comme intermédiaire dans le réarrangement moléculaire. Cependant, l'utilisation de terres rares comme catalyseurs (129) donne des résultats décevants en ce qui concerne l'isomérisation de l'acide maléique, bien que l'on ait supposé que les substances paramagnétiques dussent catalyser la transition état singulet - état triplet (106).

2 - Isomérisation catalysée par les acides et les sels

La transformation d'acide maléique en acide fumarique peut

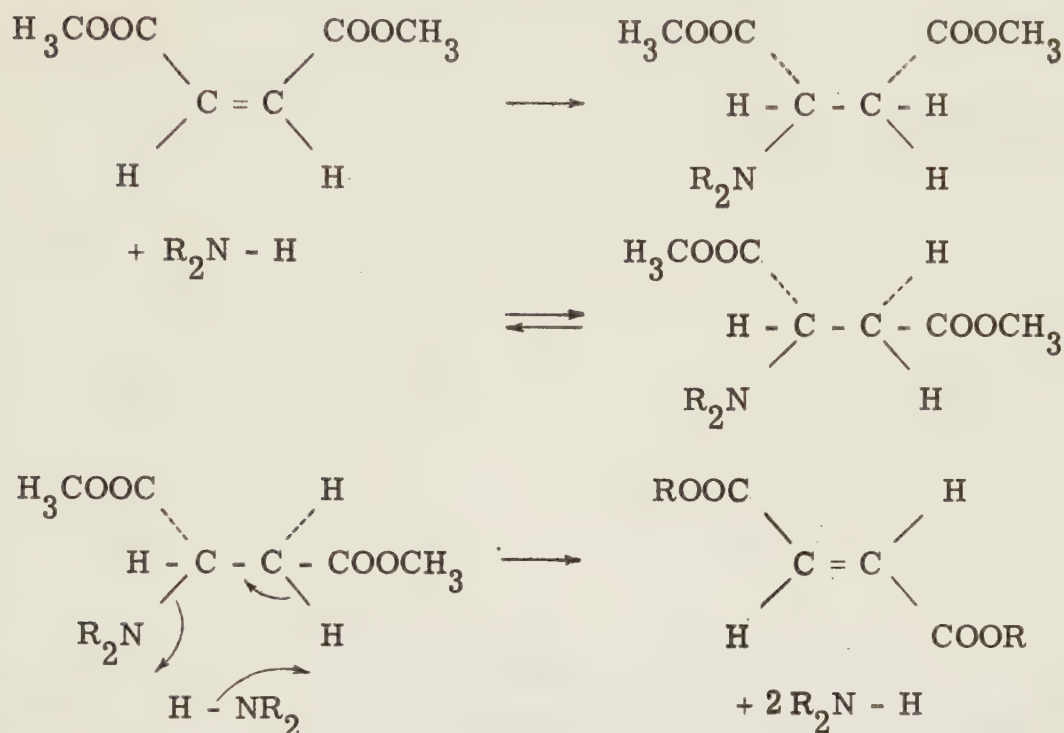
en outre être catalysée par les acides, notamment les acides minéraux et certains sels dont le sulfocyanure de potassium (54, 70, 106, 111, 143) selon le schéma suivant :



3 - Isomérisation nucléophile

L'ammoniac et la pyridine catalysent l'isomérisation de l'acide maléique en acide fumarique, et de nombreuses amines, primaires et

secondaires, aliphatiques, aromatiques ou hétérocycliques, transforment le diméthylmaléate en diméthylfumarate. Le mécanisme de l'isomérisation, proposé par PATAI et RAPPOPORT serait le suivant (126) :



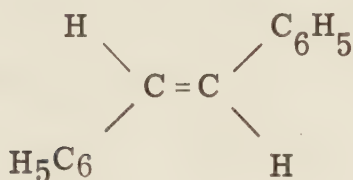
La première étape est une attaque nucléophile sur un des carbones par l'azote tandis que le proton se fixe sur le deuxième carbone selon un mécanisme électrophile. Après rotation de la liaison, un transfert électronique concerté permet d'aboutir au composé trans.

4 - Isomérisations photosensibilisées

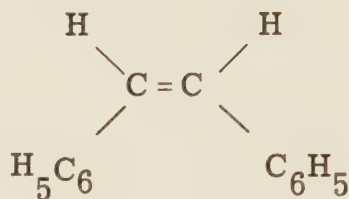
L'isomérisation par voie photochimique est la plus connue. Elle se produit dans l'ultraviolet, à une longueur d'onde voisine du maximum d'absorption du composé éthylénique (soit 206 m μ pour l'acide fumarique et 207 m μ pour l'acide maléique). La formation d'acide maléique

s'effectue avec un rendement supérieur à celui de la réaction inverse, si bien qu'une irradiation suffisamment prolongée, d'une solution de chacun des deux acides ou de leur mélange en quelconque proportion, aboutit à un état d'équilibre photochimique défini quantitativement par 72% d'acide maléique et 28% d'acide fumarique (70, 91, 107, 145).

L'isomérisation des stilbènes cis et trans a été particulièrement étudiée (76, 138, 151).

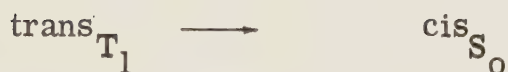
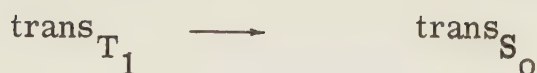
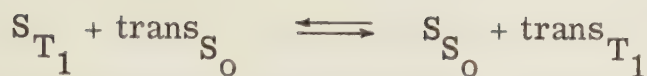


stilbène trans



stilbène cis

On n'a pu, de manière formelle, mettre en évidence un état triplet. Cependant, l'étude de l'isomérisation en présence de différents sensibilisateurs (cétones comme par exemple la benzophénone ou l'acétophénone) amenés à l'état triplet excité (la radiation incidente n'étant absorbée que par ces derniers) a permis de penser que les états triplets du stilbène intervenaient dans les processus d'isomérisation, lors de l'excitation directe. Le sensibilisateur excité à l'état triplet (S_{T_1}) permet le passage des stilbènes cis et trans de l'état fondamental (cis_{S_0} et $trans_{S_0}$) aux états triplets excités (cis_{T_1} et $trans_{T_1}$). Le retour à l'état fondamental s'accompagne d'une isomérisation dont l'équilibre est fonction de l'énergie d'excitation du sensibilisateur (138) :



L'azulène, dont l'énergie d'excitation à l'état triplet est très faible, empêche cette isomérisation à cause d'un transfert énergétique du stilbène (état triplet) à l'azulène (état fondamental) :



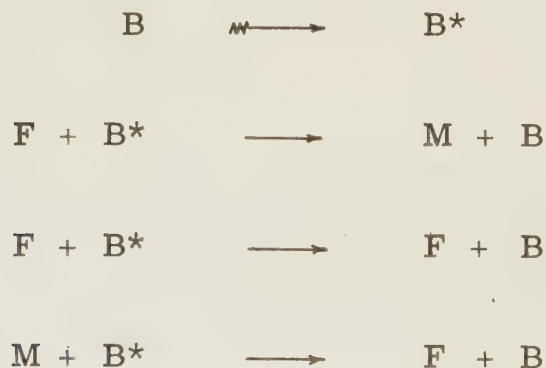
Son influence se fait sentir de la même manière dans le cas d'excitation directe du stilbène en l'absence de sensibilisateurs, ce qui est un argument en faveur du passage par un état triplet intermédiaire lors de l'isomérisation photosensibilisée (138). Le processus serait cependant légèrement dif-

férent dans le cas des diphenyl-1,2 propènes ou du système diméthylmaléate-diméthylfumarate : l'énergie d'excitation des sensibilisateurs est beaucoup plus faible que dans le cas précédent (76) .

Des travaux semblables ont été effectués sur divers composés éthyléniques (74, 75).

5 - Isomérisation par les rayonnements ionisants

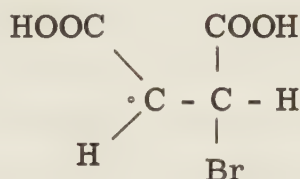
L'isomérisation des acides maléique et fumarique provoquée par les rayonnements ionisants en solution aqueuse a été envisagée (89, 90, 91). LAZZARINI et PISCITELLI ne l'ont cependant pas observée à partir de l'acide fumarique (99). De même, il n'apparaît pas de diméthylmaléate par irradiation du diméthylfumarate (160). Il n'a été mis en évidence qu'après irradiation de ce dernier en solution benzénique et ce fait a été attribué à un transfert d'énergie d'excitation électronique du benzène dans un état triplet au diméthylfumarate (123) comme lors de l'irradiation du butène-2 (29, 30), du polybutadiène (63, 64), ou du stilbène (104). L'isomérisation ne se produit plus en effet lorsque le diméthylfumarate se trouve en solution dans l'acétate d'éthyle. Si l'on désigne par B, F et M les molécules de benzène, de diméthylfumarate et de diméthylmaléate, on schématise la réaction de la façon suivante :





6 - Isomérisation provoquée par les radicaux libres

Les radicaux libres peuvent également provoquer l'isomérisation des composés éthyléniques. Ainsi, les atomes de brome catalysent l'isomérisation de l'acide maléique en acide fumarique (44) par une addition réversible, après formation d'un radical intermédiaire dans lequel la libre rotation des groupements est possible autour de la liaison carbone-carbone :



Des atomes de brome ou d'iode catalysent de même l'isomérisation du diméthylmaléate et du stilbène (153). Elle peut également être réalisée par les atomes de chlore ou de brome provenant de la dissociation des acides halogénés correspondants dissociés photochimiquement (154).

L'isomérisation qui se produirait sous l'action des radicaux hydroxyles engendrés par le réactif de Fenton est controversée. GONDOT (65) a observé l'isomérisation de l'acide maléique et nous avons nous-même (120) retrouvé ce fait après séparation des différents acides sur colonne d'acide silicique. Ces résultats sont cependant en contradiction avec ceux de MERZ et WATERS (110) qui n'ont pas noté d'isomérisation des acides maléique et fumarique lors de l'action du réactif de Fenton.

C - POLYMERISATION

Les alcènes sont à l'origine de divers polymères fabriqués industriellement. La polymérisation par addition, ionique ou radicalaire, est en effet une de leurs propriétés principales.

On peut définir cette dernière comme une addition en chaîne entre molécules de monomères possédant des doubles liaisons. Nous en rappellerons succinctement le mécanisme, maintenant bien établi (26, 133, 162) en nous limitant aux homopolymères.

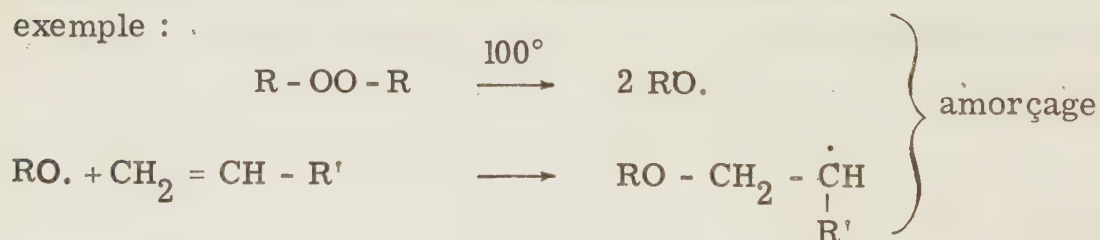
1 - Polymérisation ionique

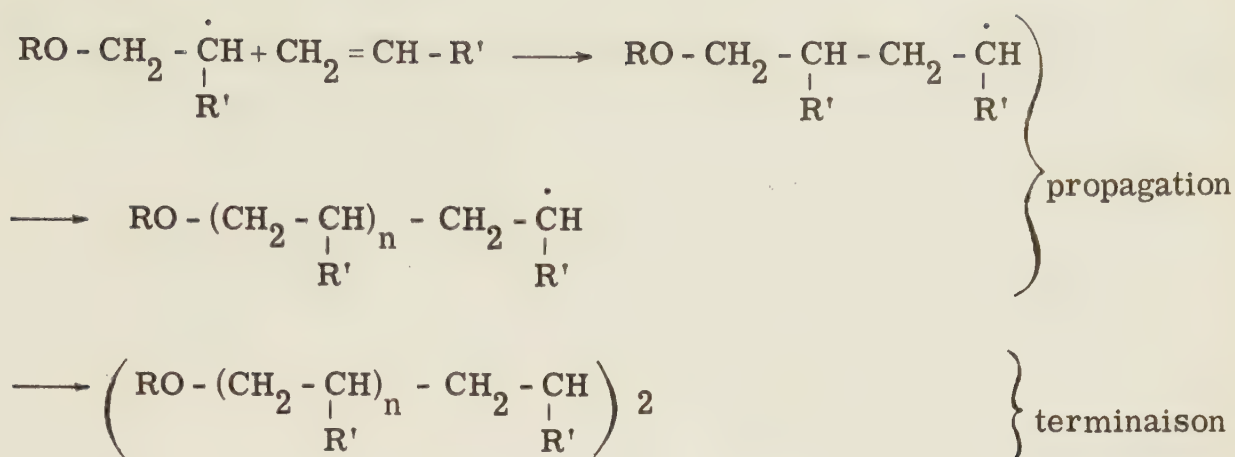
Il faut distinguer dans ce domaine la polymérisation anionique, déclenchée par les bases fortes et procédant par l'intermédiaire de carbanions, et la polymérisation cationique dont les promoteurs les plus courants sont les acides de LEWIS, tel le trifluorure de bore, le chlorure stannique ou le chlorure d'aluminium (carbocations intermédiaires).

2 - Polymérisation radicalaire

C'est la plus importante. Elle est amorcée par des radicaux libres produits sous l'action d'agents physiques (chaleur, radiations) ou chimiques (systèmes oxydo-réducteurs). La polymérisation comprend trois stades : amorçage, propagation et terminaison, auxquels il faut ajouter dans certains cas la réaction de transfert de chaîne.

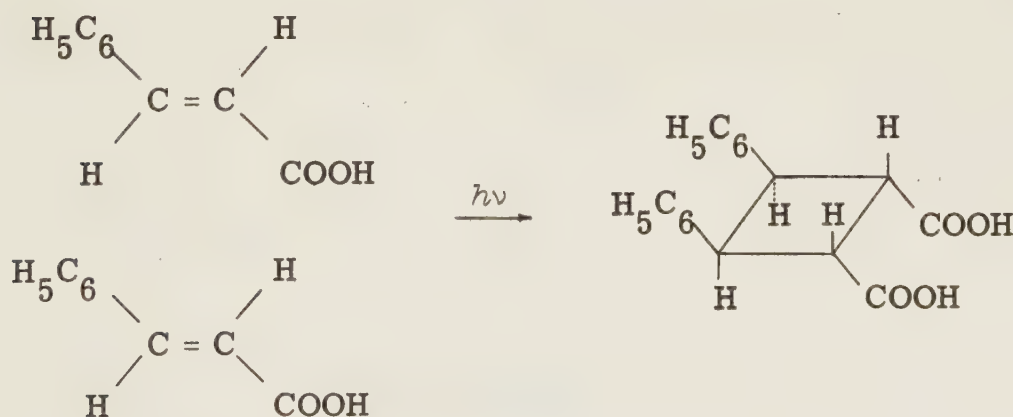
exemple :

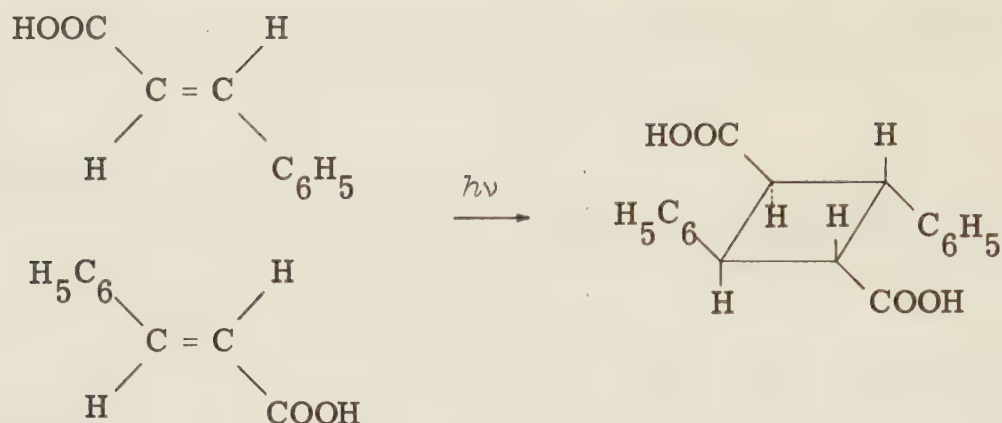




3 - Dimérisation par cycloaddition

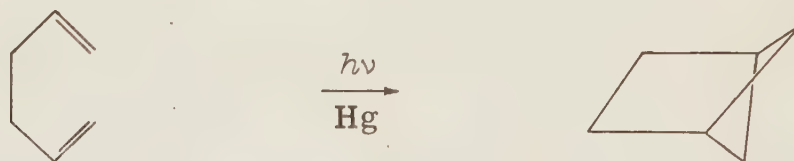
La dimérisation par cycloaddition correspond à une addition entre deux monomères. Elle se produit notamment à l'état solide sous l'action des photons. La stéréochimie du dimère est fonction de l'orientation des deux monomères dans le cristal (151) comme par exemple dans le cas de l'acide cinnamique :





Les acides cyclobutanetétracarboxyliques ont été obtenus de cette manière à l'état d'esters méthyliques (68, 69) après irradiation du diméthylfumarate en solution congelée.

Il ne semble pas que l'on puisse fournir une explication valable pour tous les types de cycloaddition, certaines se produisant directement sous l'influence de la lumière excitatrice, d'autres après un transfert d'énergie d'un sensibilisateur dans un état triplet. Ainsi, la dimérisation du stilbène intervient vraisemblablement par l'intermédiaire de l'état excité singulet le plus bas, tandis que celle de l'hexanediène-1,2 implique un transfert d'énergie du mercure dans un état triplet à la molécule (151) :



D - AUTOXYDATION

De nombreuses molécules organiques, dont les alcènes, sont

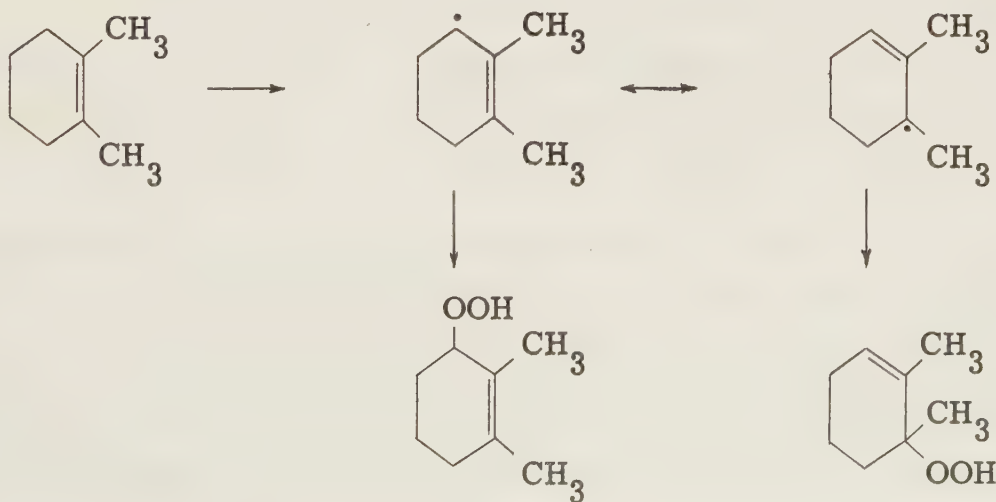
susceptibles de s'oxyder à l'air. Il s'agit de réactions radicalaires, conduisant à la formation d'hydroperoxydes et évoluant dans certains cas vers des réactions en chaîne (88, 154).

La réaction est déclenchée par un promoteur et se poursuit de la manière suivante :

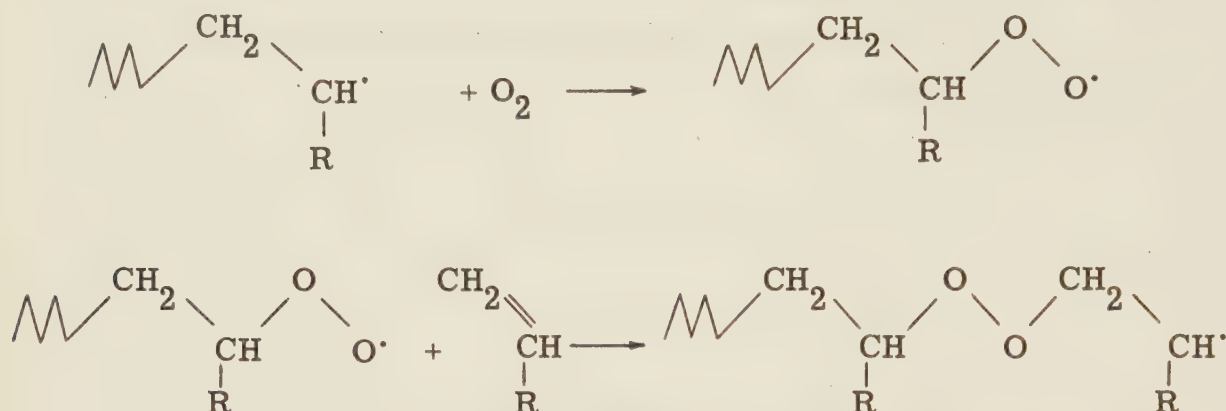


Le rôle des antioxygènes (phénols ou amines aromatiques) consiste à mettre un terme à la chaîne de propagation en cédant au radical ROO. soit un hydrogène soit un électron.

On peut citer, par exemple, l'autoxydation du cyclohexène, du méthyl-1 cyclohexène ou du diméthyl-1,2 cyclohexène, s'accompagnant d'un réarrangement dans le radical intermédiaire formé après addition de l'oxygène (27, 50, 148).



On observe parfois la copolymérisation d'un monomère avec l'oxygène pour donner des peroxydes polymères (styrolène par exemple) :



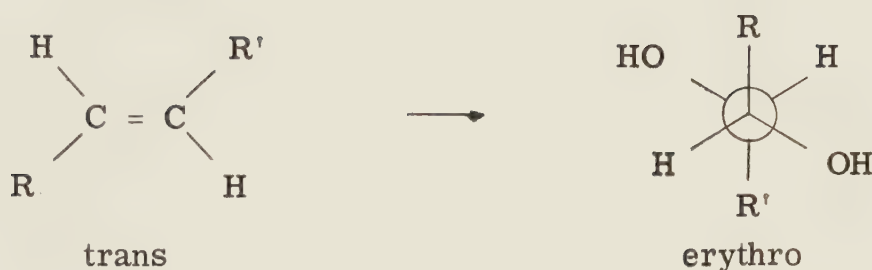
E - HYDROXYLATION

La fixation de deux radicaux hydroxyles sur la double liaison carbone-carbone des alcènes peut être réalisée par différents mécanismes. Les hydroxylations conduisent à des diastéréoisomères différents selon le type de la transformation ou encore la méthode appliquée.

1 - Hydroxylation ionique

a) - hydroxylation trans

Dans les hydroxylations de ce type, les radicaux hydroxyles se fixent de deux côtés opposés de la double liaison, par un mécanisme trans. On accède ainsi à des diastéréoisomères différents, selon que les composés éthyléniques sont eux-mêmes cis ou trans, les dérivés cis conduisant à une configuration thréo, les dérivés trans à une configuration érythro.



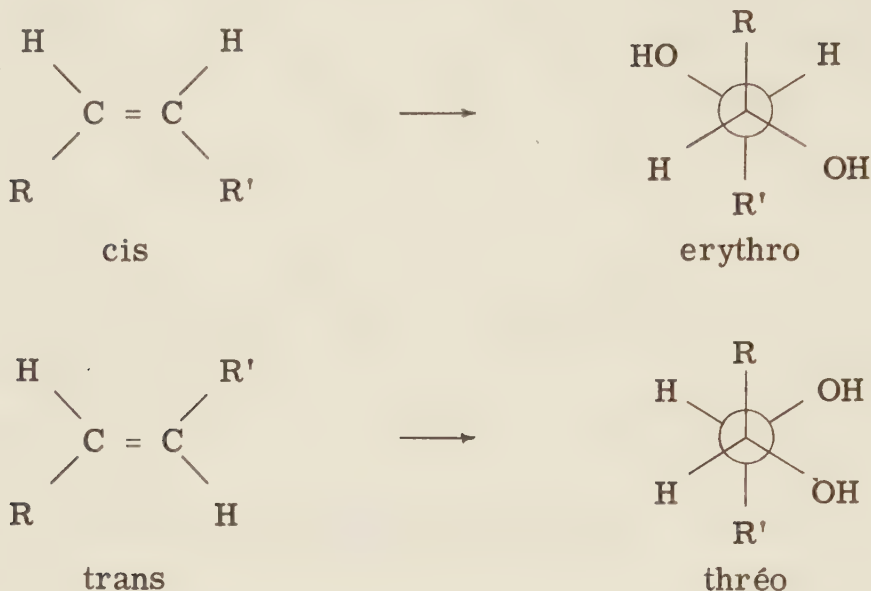
Les oxydes de vanadium (V_2O_5), de chrome (Cr_2O_3), de tantale (Ta_2O_5), de tungstène (WO_3), de molybdène (MoO_3), de sélénium (SeO_2) réagissent en présence de peroxyde d'hydrogène sur les alcènes, conduisant à des hydroxylations trans, probablement après passage intermédiaire par un dérivé oxonium.

Les peracides organiques réagissent de même avec les composés insaturés, provoquant une hydroxylation trans. Il se produit tout d'abord une époxydation, l'ouverture du cycle époxydique étant suivie d'une inversion de Walden (65, 109).

b - hydroxylation cis

Elle s'explique par la formation d'un complexe cyclique intermédiaire. C'est le cas notamment de l'hydroxylation par le permanganate alcalin à froid et par l'acide perosmique (peroxyde d'hydrogène

en présence de tétr oxyde d'osmium). L'hydrolyse du complexe conduit à la formation des α - glycols (65, 109).



2 - Hydroxylation radicalaire

Le radical libre hydroxyle OH. formé en solution aqueuse par voie physique (radiolyse de l'eau, photolyse du peroxyde d'hydrogène) ou par voie chimique (réactif de Fenton) réagit avec les acides insaturés à chaîne courte (acides fumarique et maléique notamment) pour former des acides dihydroxylés (120). Il réagit également avec les doubles liaisons carbone-carbone typiques.

L'addition radicalaire est-elle stéréospécifique ? MILAS (112, 113) n'a observé qu'une hydroxylation *cis* du maléate d'éthyle et de l'acide maléique par le radical OH produit par photolyse du peroxyde d'hydrogène. Après irradiation gamma du cyclohexène en suspension aqueuse, on a, d'autre part, surtout mis en évidence du cyclohexane diol-1,2 *trans*

(5) alors que, par irradiation de la thymine (118), il apparaît en majeure partie un α - glycol cis ; la liaison 5 - 6 des stéroïdes est hydroxylée selon un mécanisme trans (146).

Ce problème de la stéréochimie de l'addition radicalaire a été étudié par différents auteurs (17, 66, 154, 161), particulièrement en ce qui concerne l'addition des atomes libres d'halogènes sur les oléfines acycliques ou cycliques.

Dans le premier cas (oléfines acycliques), si l'addition des acides halogénés au butène-2 (trans ou cis) ou au bromo-2 butène-2 est du type trans à basse température (-78°), elle ne l'est plus à la température ordinaire (59, 60, 142). Mais les atomes de brome catalysent, nous l'avons vu, l'isomérisation de l'acide maléique en acide fumarique (44) après formation d'un radical intermédiaire dans lequel la libre rotation des groupements est possible autour de la double liaison carbone-carbone (elle ne l'est plus à très basse température).

Dans le second cas (oléfines cycliques), où l'isomérisation cis-trans est impossible, on observe généralement une addition trans, conformément aux résultats de KHARASH et FRIEDLANDER (94) concernant l'addition radicalaire du bromotrichlorométhane au cyclohexène, ou de GOERING et coll (58) qui ont montré que l'addition radicalaire de l'acide bromhydrique aux bromo-1 cyclohexène et méthyl-1 cyclohexène conduisait exclusivement à la formation des dibromo-1, 2 cyclohexane cis et bromo-1 méthyl-2 cyclohexane cis :





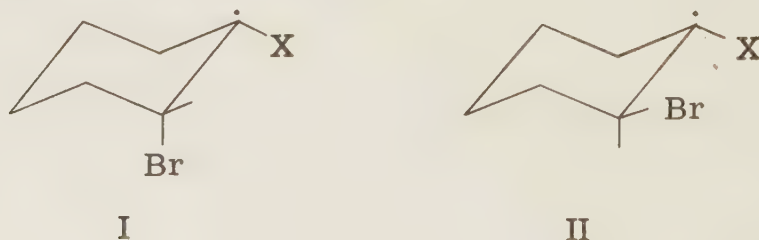
De même GOERING et SIMS (62) ont observé l'addition trans de cet acide au chloro-1 cyclohexène sous l'action des radiations ultra-violettes.

Diverses théories ont été avancées pour expliquer cette stéréospécificité de l'addition radicalaire, particulièrement dans le cas de l'addition homolytique de l'acide bromhydrique aux dérivés du cyclohexène. L'hypothèse d'une structure en pont du radical intermédiaire ne permet pas d'expliquer une addition cis ; elle obligerait d'ailleurs l'atome de brome à porter neuf électrons périphériques :



La participation éventuelle d'un complexe π entre l'oléfine et le substrat n'est guère possible puisque la réaction est stéréospécifique même en présence d'éther qui empêche la formation de tels complexes avec les acides halogénés.

On peut considérer les intermédiaires radicalaires susceptibles d'apparaître :



La formation du premier dérivé est préférentielle (attaque axiale). Le radical intermédiaire réagirait rapidement avec HBr pour donner le produit d'addition trans avant d'avoir changé de conformation (13, 14, 17, 28, 58, 61, 62, 88).

F - HYDRATATION

L'hydratation de la double liaison carbone-carbone des alcènes peut être réalisée selon différents mécanismes, ioniques et radicalaires.

1 - Hydratations ioniques

Celles-ci sont utilisées industriellement pour la préparation d'alcools à partir des sous-produits du pétrole. La plus importante est représentée par l'hydratation des oléfines par l'acide sulfurique, réaction permettant d'isoler, selon les conditions, un ester sulfurique ou un alcool libre. Elles sont réalisées en deux étapes :

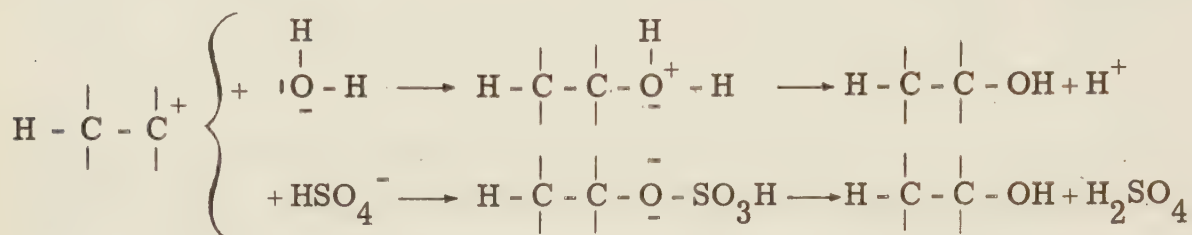
a) - addition d'un proton (addition électrophile suivant la règle de MARKOWNIKOFF) et formation d'un carbocation :



b) - attaque électrophile par le carbocation

Les acides organiques, par exemple l'acide acétique ou

l'acide oxalique, se comportent comme l'acide sulfurique. On peut fixer directement l'eau sur la double liaison éthylénique en employant le fluorure de bore comme catalyseur(26, 109).



2 - Hydratation radicalaire

Bien que le mécanisme de l'hydratation ne semble pas encore parfaitement élucidé dans le cas de l'irradiation gamma en solution aqueuse ou de l'action du réactif de Fenton, on a pensé, cependant, à la participation initiale d'un mécanisme radicalaire. La réaction d'hydratation des acides insaturés sous l'action du réactif de Fenton est, en effet, indépendante de la température. Il est vraisemblable, toutefois, que le radical libre hydroxyle ne soit pas seul à l'origine de ce processus (120).

L'irradiation gamma de différents composés éthyléniques en solution aqueuse conduit à des produits d'hydratation. Citons par exemple la formation de l'hydroxy-6 dihydro-5,6 thymine à partir de la thymine (117).

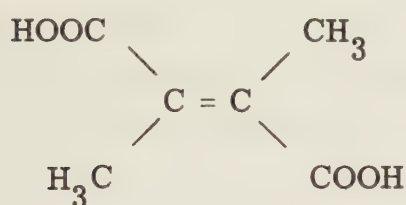
G - REDUCTION

Avant d'examiner dans quelle mesure les espèces chimiques

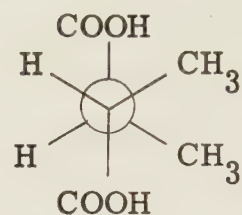
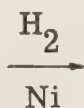
issues de la radiolyse de l'eau peuvent assurer le découplément de la double liaison carbone-carbone, nous rappellerons pour mémoire les procédés d'hydrogénation classiques.

1 - Hydrogénation des alcènes-procédés classiques

Tandis que l'hydrogénation des oléfines par le sodium et l'alcool conduit souvent à un mélange de diastéréoisomères, l'hydrogénation catalytique en présence de catalyseurs au platine, nickel ou palladium, fournit préférentiellement l'isomère dérivant d'une addition cis.



acide diméthylfumarique



acide dl - diméthylsuccinique

Dans le cas des oléfines cycliques, on pense que cette addition du type cis peut s'expliquer par le fait que la molécule vient "se poser" sur la surface du catalyseur par le côté où elle est le moins encombrée (109).

2 - Action des espèces chimiques issues de la radiolyse de l'eau

Deux d'entre elles, l'électron hydraté et l'atome libre d'hydrogène, sont susceptibles de réduire la liaison éthylénique. La formation d'acide succinique après irradiation gamma de l'acide fumarique en solution aqueuse a en effet été envisagée (99, 132). D'autre part, on a mis en évidence de la dihydrothymine dans les produits d'irradiation de la thymi-

ne (117).

a) - électron hydraté

L'électron hydraté réagit, nous l'avons vu, avec de nombreuses molécules organiques comme par exemple les cétones, les hydrocarbures halogénés, les acides halogénés, les bases puriques et pyrimidiques, les acides insaturés tels que les acides maléique et fumarique. HART, GORDON et THOMAS (80), utilisant le méthanol en solution neutre ou alcaline afin d'éliminer les réactions de l'électron hydraté avec le radical hydroxyle et les atomes d'hydrogène (réactions 2. f et 2. a), ont déterminé, par des mesures spectrophotométriques, la vitesse de disparition de l'électron hydraté en présence de quelques composés organiques (Tableau II). Il semble donc que cette espèce chimique soit réactive vis-à-vis des ions fumarate et maléate.

b) - atome libre d'hydrogène

Par résonance paramagnétique électronique (25), on a mis en évidence, après irradiation gamma de cristaux d'acide fumarique, le radical $\text{COOH} - \text{CH}_2 - \dot{\text{C}}\text{H} - \text{COOH}$. L'atome libre d'hydrogène pourrait donc réaliser le découplage de la double liaison carbone-carbone de l'acide fumarique.

TABLEAU II

Constantes de vitesse de quelques composés organiques avec l'électron hydraté (80).

	composé (conc. en mM)	CH ₃ OH (conc. en mM)	pH	pente* x 10 ⁻⁵	k*, M ⁻¹ sec ⁻¹
Acétone	0,20	...	7	4,95	} 5,9 x 10 ⁹
	0,06	...	7	1,60	
Butadiène	0,144	1,0	7	5,0	8 x 10 ⁹
Ion fumarate	0,133	1,0	13	4,65	7,5 x 10 ⁹
Ion maléate	0,455	1,0	8,45	3,35	1,7 x 10 ⁹
	0,020	1,0	12,7	1,9	2,2 x 10 ⁹
Acide maléique	0,021	...	6,5	1,0	1,2 x 10 ¹⁰
Ion pyruvate	0,2	1,0	12,7	5,95	6,8 x 10 ⁹

*pente de la courbe $\frac{\Delta \log D}{\Delta t}$, D représentant la densité optique

k = 2, 3 $\frac{\Delta \log D}{\Delta t} \times \frac{1}{C_o}$, C_o représentant la concentration du soluté

En résumé, nous retiendrons de l'étude de quelques propriétés et réactions typiques des alcènes (isomérisation, polymérisation, autoxydation, hydratation, hydroxylation, réduction), que la liaison éthylénique peut réagir avec certaines espèces chimiques issues de la radiolyse de l'eau, notamment le radical libre hydroxyle, l'atome libre d'hydrogène et l'électron hydraté, pour former divers composés. Notre travail expérimental nous permettra de préciser l'action de ces espèces chimiques.

DEUXIEME PARTIE

TRAVAIL PERSONNEL

CHAPITRE I

CONDITIONS EXPERIMENTALES

Ce premier chapitre sera consacré à la description de nos conditions expérimentales. L'origine des produits utilisés sera tout d'abord donnée ; les processus réactionnels et les techniques analytiques choisies pour l'identification et le dosage des produits formés seront ensuite exposés.

A - LES PRODUITS UTILISES

1 - Molécules stables

Les acides organiques employés sont, pour la plupart, d'origine commerciale : acides glycolique, lactique, malonique, tartrique, fumarique et citrique (Prolabo), succinique, DL malique, maléique (Light), tartronique, mésotartrique, aconitique trans, aconitique cis, isocitrique (isocitrate trisodique et lactone) (California Corporation for Biochemical Research), tricarballoylique (Fluka), butanetetra-carboxylique - 1, 2, 3, 4 (Eastman Organic Chemicals). Il en est de même des dérivés alicycliques : cyclohexène, cyclohexane, cyclohexanol, méthylcyclohexane (Prolabo) ; méthyl-1 cyclohexène, méthyl-1 cyclohexanediol-1, 2 (trans), cyclohexanediol-1, 2 (trans et mélange cis et trans) fournis par Aldrich.

Quelques composés ont été préparés au laboratoire : l'acide

glyoxylique selon la méthode de CHURCH [réduction par l'hydrogène naissant de l'acide oxalique (20)], l'acide dihydroxymaléique selon la méthode de Fenton à partir de l'acide tartrique (51, 115), le méthyl-1 cyclohexane - diol -1, 2 (cis) par hydroxylation permanganique du méthyl-1 cyclohexène (11, 114).

2 - Molécules marquées

Les acides fumarique ^{14}C -1, 4 et ^{14}C -2, 3 (activité spécifique : 0, 91 mCi/mM et 1, 6 mCi/mM) sont fournis par Calbiochem (U.S.A.), l'anhydride maléique ^{14}C -2, 3 (activité spécifique : 5, 3 mCi/mM) par The Radiochemical Centre (Grande-Bretagne). L'acide aconitique trans ^{14}C -1, 5 a été synthétisé à partir de l'acide citrique ^{14}C -1, 5 Calbiochem (activité spécifique : 3 mCi/mM) selon la méthode de BRUCE (16) (déshydratation de 210 mg par 0, 1 cm³ d'acide sulfurique de densité 1, 83 en présence de 0, 2 cm³ d'eau) et purifié suivant une méthode que nous avons déjà décrite (120) et que nous exposerons de nouveau. Dans une colonne de verre (1, 2 x 40 cm) introduire une suspension d'acide silicique Mallinkrodt 100 mesh (5 grammes desséchés 12 heures à 100°) dans 3, 5 ml d'acide sulfurique 0, 5 N et 30 ml d'un mélange chloroforme-n butanol (95 : 5 en volume) préalablement saturé avec de l'acide sulfurique 0, 5 N. Eliminer de la colonne la phase liquide en excès. Dissoudre les acides à séparer dans 1 ml d'acide sulfurique 0, 5 N et ajouter de l'acide silicique (2 grammes). Transférer quantitativement le mélange sur la colonne d'acide silicique. Ajouter le solvant d'élution, sous une pression d'air déterminée pour obtenir un écoulement de l'effluent de 1 ml par minute environ, et recueillir l'éluat par fractions de 5 ml. Utiliser successivement des mélanges, saturés avec de l'acide sulfurique 0, 5 N, de chloroforme-n butanol 95 : 5 (13 fractions), 85 : 15 (13 fractions), 75 : 25 (13 fractions), 65 : 35 (15 fractions) et 50 : 50 (22

fractions). L'ordre d'élution des acides organiques est indiqué dans le tableau III. Les acides lactique, hydroxy-2 et hydroxy-3 butyriques donnent deux pics bien distincts, ce qui a déjà été observé pour l'acide lactique par BULEN et coll. (15). Les solutions d'acide aconitique sont obtenues après dissolution dans l'eau du résidu d'évaporation de l'éluat (55 ml du mélange chloroforme-n butanol 75:25) et les concentrations déterminées après dosage spectrophotométrique à 207 m μ (ϵ =9250). Le rendement de la préparation est de 47%.

La pureté des acides marqués est vérifiée dans tous les cas par autoradiographie sur film radiographique Régulix Kodak après chromatographie sur papier Whatman n°1 dans les solvants que nous citerons plus loin.

Le cyclohexanol ^{14}C -1 (activité spécifique : 1,5 mCi/mM), est fourni par New England Nuclear Corporation (U.S.A.) et le cyclohexène ^{14}C -1 a été préparé à partir de celui-ci par déshydratation sulfurique (23, 124, 149). On chauffe au bain-marie d'huile à 130 - 140° pendant 6 heures un mélange de cyclohexanol ^{14}C -1 (200 μ Ci) et de cyclohexanol pur Prolabo (0,48 ml) en présence de 0,015 ml d'acide sulfurique ($d=1,83$). Le cyclohexène distille et sa pureté est vérifiée par chromatographie en phase gazeuse (24, 38, 95, 96) au moyen d'un appareil Aerograph A 90 P par injection sur colonne d'Apiezon L [20% sur "Firebrick 42 - 60 mesh"; longueur: 6,1 m; diamètre: 0,25 inch (6,34 mm)] et de diglycérol (10% sur Chromosorb W regular 45 - 60 mesh; longueur: 2 m; diamètre: 0,25 inch). Le gaz vecteur est de l'hélium (débit: 1,44 l/heure) et les températures d'utilisation sont, dans le cas de l'Apiezon, 130° pour la colonne, 150° pour l'injecteur, 170° pour le détecteur et, dans le cas du diglycérol, 100° pour la colonne, 120° pour l'injecteur et 125° pour le détecteur. Les volumes de rétention relatifs de quelques composés sont indiqués dans le tableau IV.

TABLEAU III
Ordre d'élution des acides organiques

Chloroforme - n butanol (V : V)	Acides	Numéro d'ordre des fractions
95 : 5	butyrique hydroxy - 2 butyrique hydroxy - 3 butyrique lactique (1er pic) dihydroxy - 2, 3 butyrique lactique (2ème pic)	3 - 11 3 - 8 3 - 10 3 - 9 3 - 11 12 - 16
85 : 15	formique fumérique hydroxy - 2 butyrique (2ème pic) maléique hydroxy - 3 butyrique (2ème pic) succinique	14 - 20 16 - 19 14 - 21 18 - 21 20 - 25 22 - 27
75 : 25	malonique aconitique trans isocitrique oxalacétique aconitique cis	26 - 30 28 - 32 29 - 33 31 - 35 37 - 41
65 : 35	malique	47 - 53
50 : 50	citrique tartronique mésotartrique tartrique	55 - 61 57 - 63 57 - 63 70 - 75

TABLEAU IV

1 - Volumes de rétention relatifs au cyclohexane sur colonne d'Apiezon L
(conditions expérimentales décrites dans le texte)

Cyclohexène	1, 10
Méthylcyclohexène	2, 06
Méthylcyclohexane	1, 64
Méthyl - 1 cyclohexanol	2, 2
Cyclohexanol	4

2 - Volumes de rétention relatifs au méthyl - 1 cyclohexanol sur colonne
de diglycérol

Méthyl - 2 cyclohexanol (cis)	1, 30
Méthyl - 2 cyclohexanol (trans)	1, 73
Méthyl - 3 cyclohexanol (trans)	1, 81
Méthyl - 4 cyclohexanol (cis)	1, 86
Méthyl - 3 cyclohexanol (cis)	2, 43
Méthyl - 4 cyclohexanol (trans)	2, 54
Cyclohexanol	2, 29
Cyclohexène	0
Cyclohexane	0
Méthyl - 1 cyclohexène	0
Méthylcyclohexane	0
Eau	2, 65

B - CONDUITE DES REACTIONS

1 - Irradiation gamma

Les irradiations ont été réalisées au Centre Lyonnais d'Applications Atomiques à DAGNEUX (Ain). Les rayons gamma sont émis par des crayons de cobalt 60 disposés selon une géométrie cylindrique au centre d'un plateau sur lequel sont placées les solutions à irradier. La dose absorbée est déterminée par une méthode physique (appareil "Rodocan 575" de la "Victoren Instrument Company") et le débit vérifié par dosimétrie de FRICKE au sulfate ferreux (56, 146). Plusieurs ampoules identiques, contenant chacune 10 ml d'une solution 10^{-3} M de sulfate ferreux ammoniacal ($\text{FeSO}_4 (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4, 6 \text{H}_2\text{O}$) dans de l'acide sulfurique 0,1 N (solution préparée à partir d'une eau exempte de produits organiques), sont irradiées à différentes distances du centre de la plateforme. On dose ensuite la quantité de Fe^{+++} (Fe^{++} est oxydé par les radicaux issus de la radiolyse de l'eau) par spectrophotométrie à $304 \text{ m}\mu$. Connaissant le nombre de molécules de Fe^{+++} formées pour 100 eV absorbés ($G = 15,5$), on calcule le nombre de rad absorbés par la solution de sulfate ferreux ammoniacal.

En présence d'air ou en ampoules scellées sous azote, à des doses de 9×10^4 rad ou 10^5 rad, sont irradiées des solutions aqueuses (5 ml) d'acide fumarique stable (5μ moles) acidifiées par de l'acide fumarique ou progressivement neutralisées par de la soude, et d'acide fumarique ^{14}C -1,4 ou ^{14}C -2,3 ($0,6 \mu \text{Ci}$). Par ailleurs, des solutions de fumarate disodique (5μ moles avec $0,6 \mu \text{Ci}$ de produit marqué) sont irradiées en présence de 5μ moles de sulfate de nickel, de pyruvate de sodium ou de phosphate disodique, dont la réactivité avec l'électron hydraté est bien établie (2, 8, 9, 144, 147)

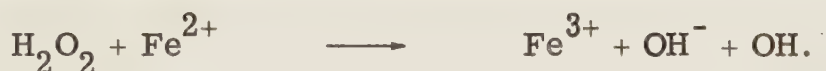
L'acide maléique (2μ moles + $0,66 \mu$ Ci d'acide ^{14}C -2,3) est de même irradié en solution aqueuse (2 ml) à des concentrations et des doses identiques, et à différents pH.

Les solutions aqueuses (5 ml) d'acide aconitique ($0,4 \mu$ mole avec $0,04 \mu$ Ci de produit marqué) sont irradiées à 12.250 rad.

Le cyclohexène (10μ moles) est irradié en solution aqueuse (100 ml dont 1 ml d'acétate d'éthyle *), la dose absorbée étant de 10^5 rad, de 115×10^3 rad, de 2×10^5 ou 4×10^5 rad. Ces irradiations sont effectuées en présence d'air en éprouvettes bouchées émeri ou en ampoules scellées sous azote. En raison de la volatilité des substrats, ces dernières sont préparées de la manière suivante : on congèle tout d'abord la solution, puis, après obtention du vide, on introduit de l'azote et on décongèle ; l'opération est répétée trois fois.

2 - Réaction de Fenton

En présence de fer ferreux complexé par l'EDTA, le peroxyde d'hydrogène se décompose avec formation de radicaux hydroxyles :



Le sulfate ferreux ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) - eau oxygénée pure 110 volumes ; solution titrée par manganimétrie) sont fournis par PROLABO, l'EDTA tétrasodique ($\text{Na}_4\text{H}_{12}\text{C}_{10}\text{N}_2\text{O}_8$) par Fluka.

On dissout successivement dans l'eau le fumarate disodique ou le maléate disodique (20μ moles pour 10 ml), l'EDTA ferreux (40μ moles), le peroxyde d'hydrogène (40μ moles). Afin d'éviter le passage sur colonne de résine lors de l'analyse quantitative, la réaction est effectuée en

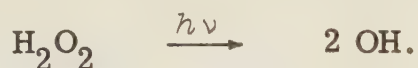
* L'acétate d'éthyle est ajouté pour solubiliser le cyclohexène

volume de 2,75 ml pour l'acide fumarique ($5 \mu\text{Ci}$ d'acide ^{14}C -1,4) et de 3 ml pour l'acide maléique ($5,3 \mu\text{Ci}$ d'acide ^{14}C -2,3).

D'autre part, on dissout dans l'eau (100 ml) le cyclohexène ($10 \mu\text{moles}$, en solution dans 1 ml d'acétate d'éthyle), $20 \mu\text{moles}$ d'EDTA ferreux et $20 \mu\text{moles}$ de peroxyde d'hydrogène.

3 - Photolyse du peroxyde d'hydrogène

Sous l'action des photons, la molécule de peroxyde d'hydrogène se scinde en deux radicaux hydroxyles :



On utilise un rayonnement ultra-violet centré sur 253,7 μm émis par une lampe d'analyse (Quartzlampen Gesellschaft M.R.H. Hanau) avec brûleur à basse pression (NN 15/44). L'énergie du rayonnement, déterminée par actinométrie chimique à l'oxalate d'uranyle (12), est de $7,87 \times 10^{-10}$ einstein/ cm^3/sec .

Les solutions aqueuses (10 ml) contenant $10 \mu\text{moles}$ de fumarate disodique ($4 \mu\text{Ci}$ d'acide fumarique ^{14}C -1,4) ou $10 \mu\text{moles}$ de maléate disodique ($2,5 \mu\text{Ci}$ d'acide maléique ^{14}C -2,3) et $30 \mu\text{moles}$ de peroxyde d'hydrogène, placées à une distance constante de la lampe, sont irradiées 1 heure à la température du laboratoire.

C - TECHNIQUES ANALYTIQUES

1 - Isolement et identification des acides

Les cations (sodium, fer, nickel) sont éliminés par passage des solutions (100 ml) sur une colonne (35 x 1 cm) de Dowex 50-X 8 - H^+ (50-100 mesh), avec un débit d'écoulement voisin de 1 ml/minute. La résine est régénérée par contact (24 heures) avec de l'acide chlorhydrique 2 N (200 ml), filtrée et lavée avec de l'eau distillée jusqu'à obtention d'un pH voisin de 6. Dans certains cas, il est également nécessaire d'éliminer les anions minéraux (SO_4^{2-}). L'effluent de la colonne précédente est passé sur une colonne (35 x 1 cm) de Dowex 2 - X 8 (50 - 100 mesh) en cycle formiate (122), obtenu en traitant successivement la forme chlorure par une solution de formiate de sodium M (600 ml) et d'eau distillée (2 l). L'élution est effectuée, après lavage à l'eau distillée (600 ml), par une solution d'acide formique 6 N (80 ml), avec un débit de $1\text{ cm}^3/\text{mn}$. Les 50 premiers ml de l'éluat sont recueillis pour l'analyse. La colonne est ensuite régénérée par passage d'une solution de formiate de sodium 3 M (40 ml), d'eau (600 ml), d'acide formique 6 N (300 ml), d'eau (1,5 l). Dans les conditions d'élution utilisées, les anions minéraux sont retenus par la résine, et seuls sont récupérés les acides organiques (exceptés, parmi les acides étudiés, les acides oxalique, maléique, dihydroxymaléique et tartronique). L'éluat (50 ml) est ensuite concentré sous vide à une température inférieure à 40° .

Les acides sont séparés, par chromatographie monodimensionnelle ou bidimensionnelle descendante, sur papier Whatman n°1, dans quatre systèmes de solvants : I, éthanol - ammoniacque ($d=0,925$) - eau (16 : 10 : 3) (19) ; II, phase supérieure d'un mélange n butanol - acide formique (7 : 3) saturé d'eau (125) ; III, n propanol - ammoniacque (60 : 40) ; IV : phase supérieure d'un mélange alcool isoamylique - acide formique - chloroforme-eau (400 : 100 : 100 : 25) (131). Les R_f des différents acides sont indiqués dans le tableau V.

TABLEAU V

ACIDES	Syst. I R lactique	Syst. II Rf	Syst. III Rf	Syst. IV Rf
Glyoxylique	0 - 0, 50		0, 85	
Glycolique	0, 75	0, 56	0, 53	0, 27
Malonique	0, 25	0, 63	0, 37	0, 45
Tartrique	0, 16	0, 34	0, 35	0, 09
Lactique	1, 00	0, 69		
Tartrique	0, 25	0, 22	0, 35	0, 03
Mésotartrique	0, 14	0, 16	0, 35	0, 02
Malique	0, 34	0, 45	0, 38	0, 21
Succinique	0, 42	0, 70	0, 44	0, 49
Dihydroxymaléique		0 - 0, 42	0	0 - 0, 43
Maléique	0, 37	0, 62	0, 40	0, 49
Fumarique	0, 45	0, 86	0, 46	0, 74
Citrique	0, 06	0, 33	0, 24	0, 06
Isocitrique	0, 05	0, 32	0, 27	0, 05
Isocitrique (lactone)			0, 32	
Aconitique cis	0, 08	0, 42	0, 35	0, 11
Aconitique trans	0, 08	0, 76	0, 29	0, 47
Tricarballoylique		0, 63	0, 31	0, 28
Butane tétracarboxylique - 1, 2, 3, 4		0, 49	0, 22	0, 18

La plupart sont révélés par un réactif polychromatique (18) : pulvériser tout d'abord sur le chromatogramme une solution aqueuse de ferrocyanure de potassium à 10% ; sécher, pulvériser une solution hydro-alcoolique de sulfate de fer et d'ammonium $[\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2, 12\text{H}_2\text{O}]$ fraîchement préparée, obtenue en dissolvant 0,7 g de sulfate de fer et d'ammonium dans 30 ml d'eau et en complétant à 100 ml avec de l'éthanol anhydre ; sécher 15 minutes à la température du laboratoire et noter la coloration des taches ; placer alors le chromatogramme à 100° pendant 5 minutes, puis pulvériser une solution aqueuse d'ammoniaque N ; sécher à l'air et noter de nouveau les colorations observées. Pour l'acide glyoxylique (55, 65) est utilisée une réaction spécifique : pulvériser sur le chromatogramme une solution aqueuse de chlorhydrate de phénylhydrazine à 10% fraîchement préparée ; porter à l'étuve à 80° pendant 3 minutes, puis pulvériser successivement de l'acide chlorhydrique (d=1,19) et une solution aqueuse de ferrocyanure de potassium à 5% ; il se développe une coloration violet-rouge. Les acides insaturés sont détectés sur papier par leur absorption (taches sombres) en ultra-violet centré sur 254 m μ . Les acides cétoniques enfin (acides oxalacétique, dihydroxymaléique) sont révélés par immersion des chromatogrammes dans une solution de dinitro-2,4 phénylhydrazine (0,1% dans HCl 2N) suivie après séchage d'une pulvérisation de soude concentrée. Comme ils migrent le plus souvent en donnant des traînées, ils sont en outre identifiés par chromatographie de leurs dinitro-2,4 phénylhydrazones* soit sur papier Whatman n°1 (préalablement immergé dans une solution de tampon phosphate 0,067 M de pH 7,3 et séché à l'air) dans le solvant V [éthanol-eau (83:17)](98), soit sur plaques de silicagel (Kieselgel G nach Stahl Merck : 40 g pour 80 ml d'eau sur des plaques de 0,25 mm d'épaisseur

* Précipitation obtenue par addition de 50 ml de la solution de dinitro-2,4 phénylhydrazine à 50 ml de solution irradiée.

activées 30 mn à 130°) (3, 43) dans le solvant VI [toluène-acétate d'éthyle (3 - 1)] (3), les R_f étant de 0,65 et 0,83 pour le glyoxal et de 0 pour l'acide oxalacétique.

Dans le cas des acides marqués au carbone 14, on réalise en outre des autoradiographies sur film radiographique Régulix Kodak.

2 - Isolement et identification des dérivés cyclohexaniques

Après irradiation gamma, la solution est évaporée sous pression réduite à température inférieure à 40° et le résidu (repris par de l'éthanol) est chromatographié sur plaques de silicagel (préparation décrite pour les acides cétoniques) ou d'alumine (aluminium oxid G nach Stahl Merck-préparation identique) en technique monodimensionnelle ou bidimensionnelle ascendante dans les solvants : VII, méthyléthylcétone-xylène-eau (1:1:1) (47, 85) ; II, phase supérieure d'un mélange n butanol-acide formique (7:3). Après réaction de Fenton, les cations sont tout d'abord éliminés par passage sur colonne de Dowex 50 - X8 - H^+ (50 - 100 mesh). L'éluat est évaporé à sec sous pression réduite à température inférieure à 40°. Le résidu est repris par de l'éthanol et, après filtration, la solution éthanolique est chromatographiée selon le processus décrit pour l'irradiation gamma.

Les α -glycols (R_f indiqués dans le tableau VI) sont mis en évidence sur les chromatogrammes de la façon suivante : pulvériser une solution aqueuse de métaperiodate de potassium (0,01 M) ; après séchage à la température ordinaire, pulvériser une solution (0,5 mM) de benzidine (184 mg de benzidine dans 0,6 ml d'acide acétique, 4,4 ml d'eau et 95 ml d'acétone) ; ils apparaissent en taches jaunes ou blanches sur fond bleu (5). Par pulvérisation d'une solution d'iodure de potassium à 4% dans l'alcool à 95°, les hydroperoxydes se révèlent en jaune (46).

Les hydrocarbures sont recherchés, après extraction du milieu réactionnel par l'hexane, par chromatographie en phase gazeuse, selon

TABLEAU VI

Adsorbants	Diols	Syst. VII Rf	Syst. II Rf
Alumine	Cyclohexanediol - 1, 2 (cis)	0, 085	0, 85
	Cyclohexanediol - 1, 2 (trans)	0, 045	0, 83
	Méthyl - 1 cyclohexanediol - 1, 2 (cis)	0, 19	0, 94
	Méthyl - 1 cyclohexanediol - 1, 2 (trans)	0, 11	0, 89
Silicagel	Cyclohexanediol - 1, 2 (cis)	0, 21	0, 72
	Cyclohexanediol - 1, 2 (trans)	0, 15	0, 72
	Méthyl - 1 cyclohexanediol - 1, 2 (cis)	0, 32	0, 82
	Méthyl - 1 cyclohexanediol - 1, 2 (trans)	0, 20	0, 74

la méthode déjà utilisée pour la vérification de la pureté du cyclohexane préparé par déshydratation du cyclohexanol. Le cyclohexène est en outre mis en évidence dans cette solution hexanique par son absorption dans l'ultra-violet à 212 m μ .

3 - Analyse quantitative

Différents appareils sont utilisés selon les cas pour le dosage des molécules marquées.

Le plus souvent (acide fumarique) est utilisé un ensemble, de marque Tracerlab, comprenant un compteur Geiger (TGC 14) à fenêtre de 'mylar', un passeur de bandes à avance automatique réglée sur 4, 8 mm, une échelle de comptage avec préamplificateur, un chronographe enregistreur. Les chromatographies sont fixées sur le passeur automatique. Sous la fenêtre du compteur est disposé un écran ménageant une fente dont la direction est perpendiculaire à l'axe de la bande et dont la largeur est de 4 cm. Après enregistrement d'un nombre d'impulsions prédéterminé (300 ou 1000, selon les spots), l'appareil note le temps nécessaire pour les obtenir et, après remise au zéro, le passeur automatique fait avancer la bande de 4, 8 mm. On détermine ensuite, pour chaque fraction de la chromatographie, le nombre d'impulsions/min proportionnel à la radioactivité en ce point, après déduction du bruit de fond.

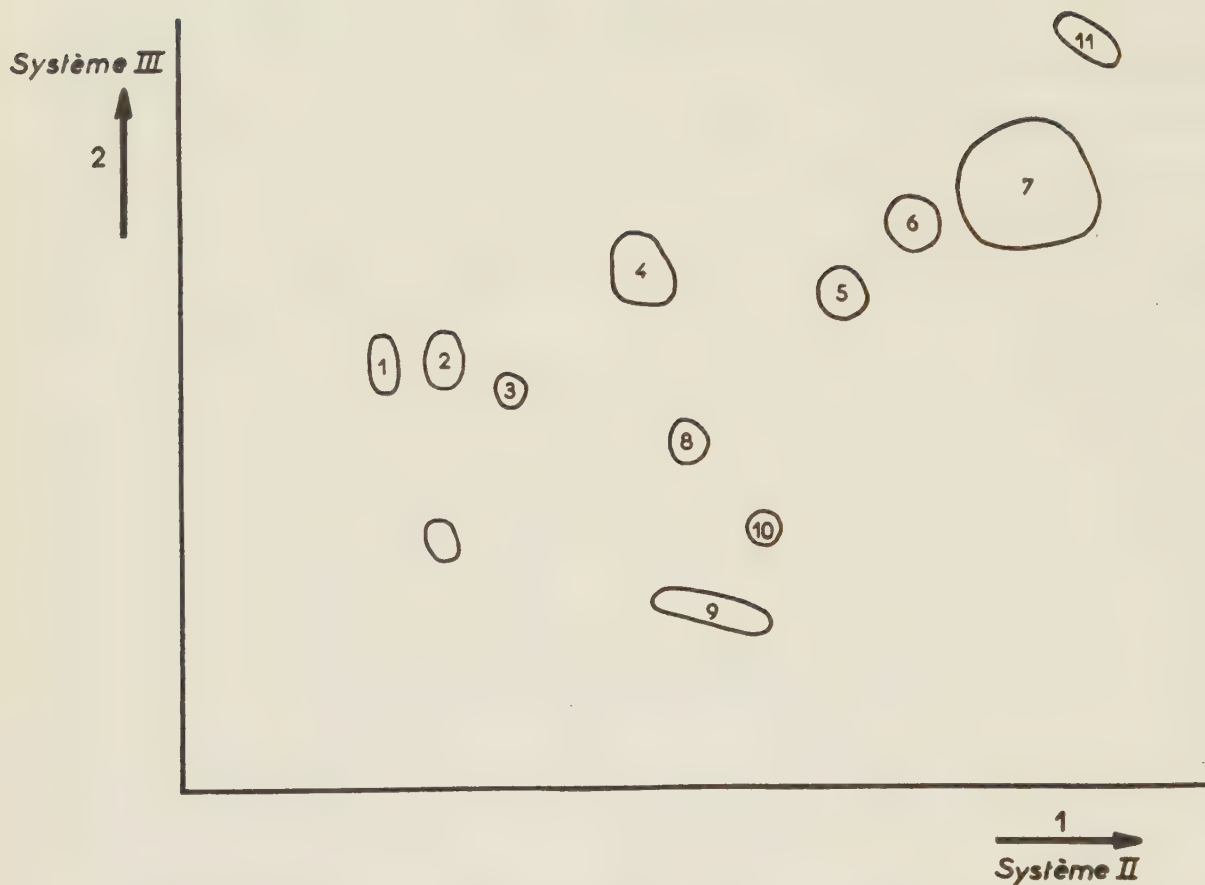
Quelques chromatographies (acides maléique et aconitique) sont dosées par scintillation liquide (appareil Packard : Tricarb modèle 3365). Elles sont découpées par fractions de 5 mm et chaque fraction est placée dans un flacon contenant une solution dans le toluène de deux scintillateurs : PPO (diphényl-2, 5 oxazole, Fluka) à une concentration de 0, 5% et POPOP (p-phénylène bis-2, 2 phényloxazole-5, Fluka) à 0, 03%, le temps de comptage étant de 10 minutes, la fenêtre réglée sur la position 20 - 50 et

le gain de 5.

Les cyclohexanediols sont dosés, après migration sur plaques de silicagel (5cm x 20cm) dans le premier solvant*utilisé pour leur séparation (méthyléthylcétone-xylène-eau), avec un appareil Packard (Radiochromatogram Scanner System, modèle 7201) à enregistrement automatique. Sous le compteur Geiger, sans fenêtre, est disposé un écran comprenant une fente de 2,5 mm, la constante de temps étant de 30 et la vitesse de déroulement de 0,1 cm/minute.

* Deux migrations successives

SCHEMA III



Autoradiographie d'acide fumarique (10^{-3} M) marqué au carbone 14 C-2, 3), irradié à une dose de 9×10^4 rad, à un pH de 2,75, en solution aérée.

1- acide mésotartrique

5- acide malonique

2- acide tartrique

6- acide succinique

3- acide tartronique

7- acide fumarique

4- acide malique

Les spots 8, 10, 11, présents à l'état de traces, n'ont pas été identifiés.

Les Rf du spot 9 correspondent à ceux de l'acide butanetétracarboxylique-

1, 2, 3, 4 .

CHAPITRE II

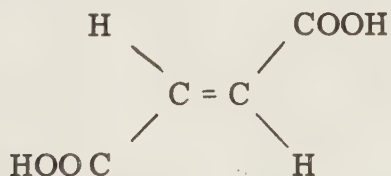
RESULTATS

L'action des espèces chimiques issues de la radiolyse de l'eau sur les liaisons éthyléniques se traduit principalement par des réactions d'hydroxylation, d'hydratation et de réduction, la réaction de Fenton provoquant surtout une hydratation et la photolyse du peroxyde d'hydrogène n'amenant qu'une hydroxylation.

A - ETUDE QUALITATIVE

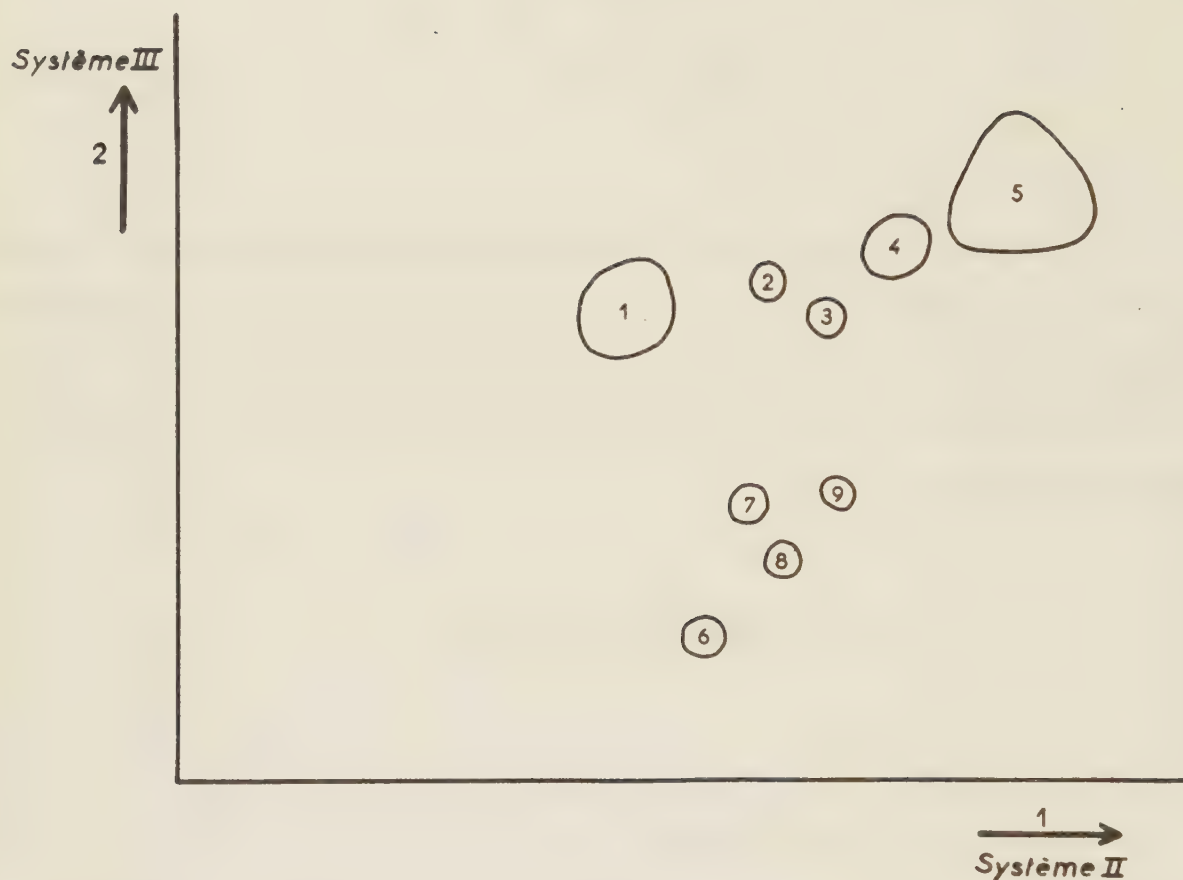
1 - Irradiation gamma

a) - acide fumarique



Les acides formés par irradiation gamma de l'acide fumarique en solution aqueuse sont différents selon que l'on opère en solution aérée ou non (pas de glycols en l'absence d'oxygène). Plusieurs composés, certains n'apparaissant qu'en milieu très acide, sont mis en évidence par autoradiographie (schémas III et IV). Aucune isomérisation ne se produit. Il n'appar-

SCHEMA IV



Autoradiographie d'acide fumarique (10^{-3} M) marqué au carbone 14 (^{14}C -2, 3), irradié à une dose de 9×10^4 rad, à un pH de 4, 7, en solution désaérée.

1- acide malique

4- acide succinique

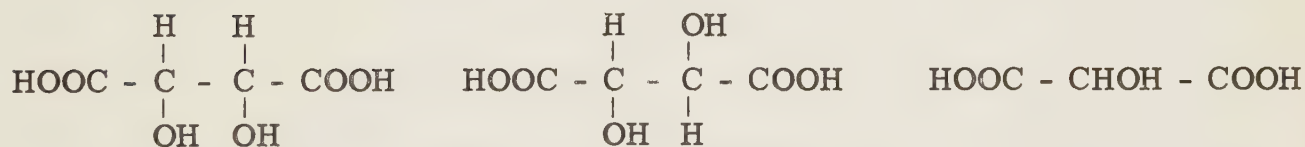
3- acide malonique

5- acide fumarique

Les autres spots, présents à l'état de traces, n'ont pas été identifiés.

raît pas de dimères (après irradiation de l'acide fumarique en solution congelée, il se forme d'ailleurs essentiellement de l'acide maléique). L'irradiation s'accompagne de la formation de corps cétoniques, particulièrement en présence de l'oxygène de l'air. Les dinitro-2,4 phénylhydrazones, de couleur orangée (virant au violet sous l'action de la soude) sont insolubles dans une solution aqueuse saturée de carbonate acide de sodium, ce qui incite à penser à l'absence de groupements carboxyliques (leur comportement sur couches de silice ou d'alumine est d'ailleurs le même que celui des dinitro-2,4 phénylhydrazones du glyoxal). Une décarboxylation spontanée se produit vraisemblablement durant la précipitation comme l'ont déjà supposé PUTNEY et PRATT(135) après irradiation aux rayons X de l'acide malique en solution aqueuse. En effet, par révélation à la dinitro-2,4 phénylhydrazine des chromatographies réalisées dans le système II, apparaissent une traînée orangée au niveau des acides tartriques et un spot orangé au départ comme lors de la migration de l'acide dihydroxymaléique témoin.

acides identifiés:



acide mésotartrique

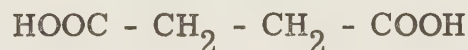
acide tartrique

acide tartronique

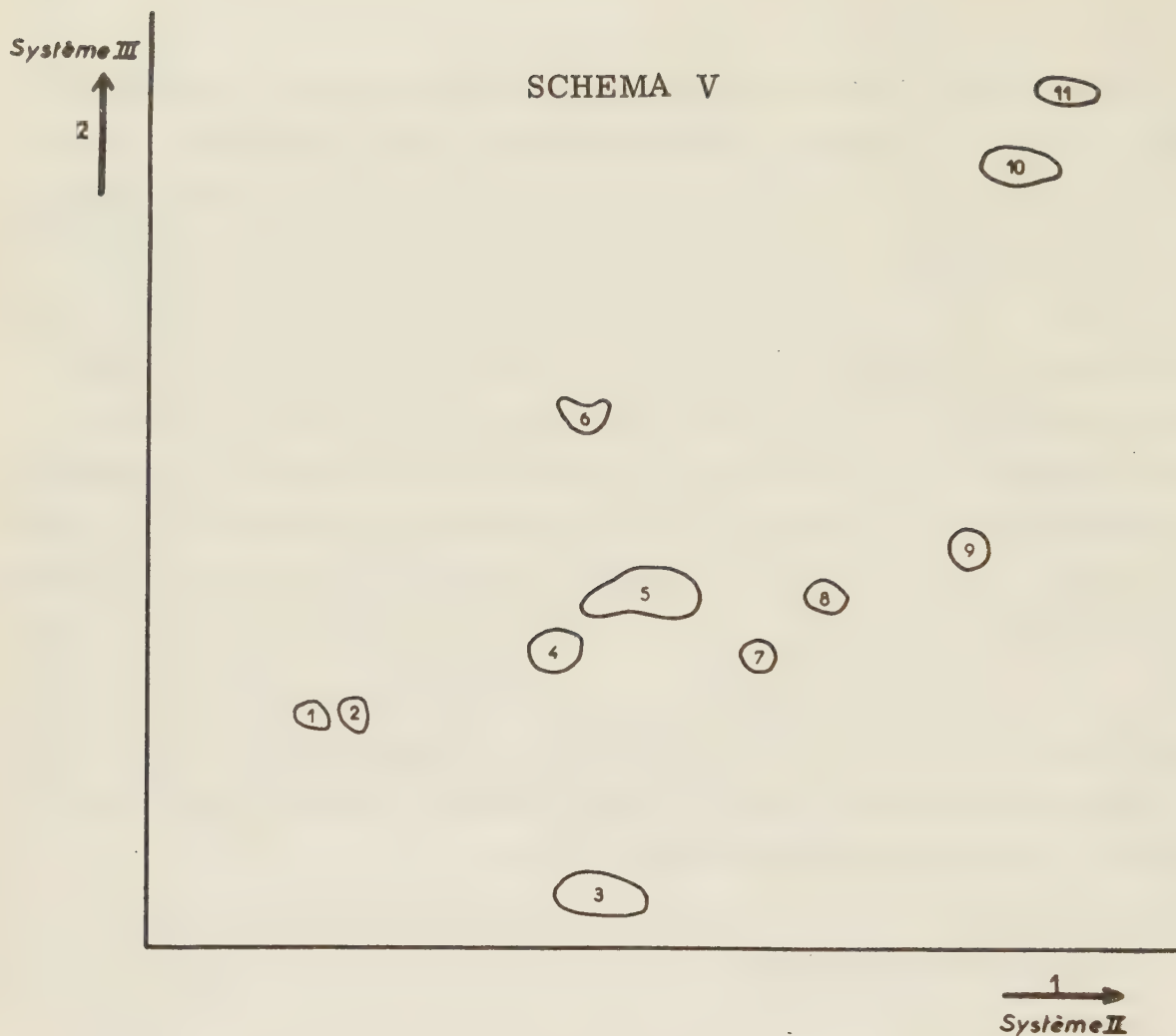
(seulement en présence de l'oxygène de l'air)



acide malique



acide succinique



Autoradiographie d'acide maléique (10^{-3} M) marqué au carbone ^{14}C (2, 3), irradié à une dose de 10^5 rad, à un pH de 2,45, en solution aérée.

1- acide mésotartrique

2- acide tartrique

4- acide malique

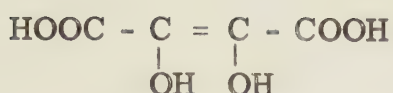
5- acide maléique

7- acide malonique

8- acide succinique

9- acide fumarique (traces)

Les spots 10 et 11 sont présents dans l'acide maléique utilisé comme tra-
ceur. Les autres spots, 3 et 6 n'ont pas été identifiés.



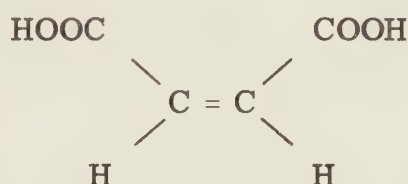
acide dihydroxymaléique



acide malonique

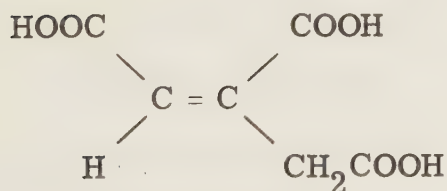
Les irradiations réalisées en solution désaérée en présence de phosphate, de pyruvate, ou de nickel, donnent qualitativement les mêmes résultats.

b) - acide maléique

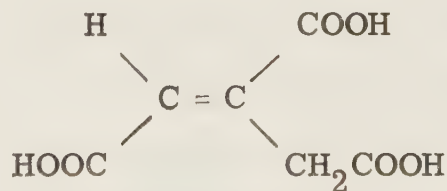


L'étude qualitative des produits d'irradiation de l'acide maléique conduit sensiblement aux mêmes conclusions que pour l'acide fumarique (schémas V et VI). Si l'on note parfois une légère isomérisation (pH acides surtout), celle-ci se produit également dans les témoins non irradiés.

c) - acide aconitique

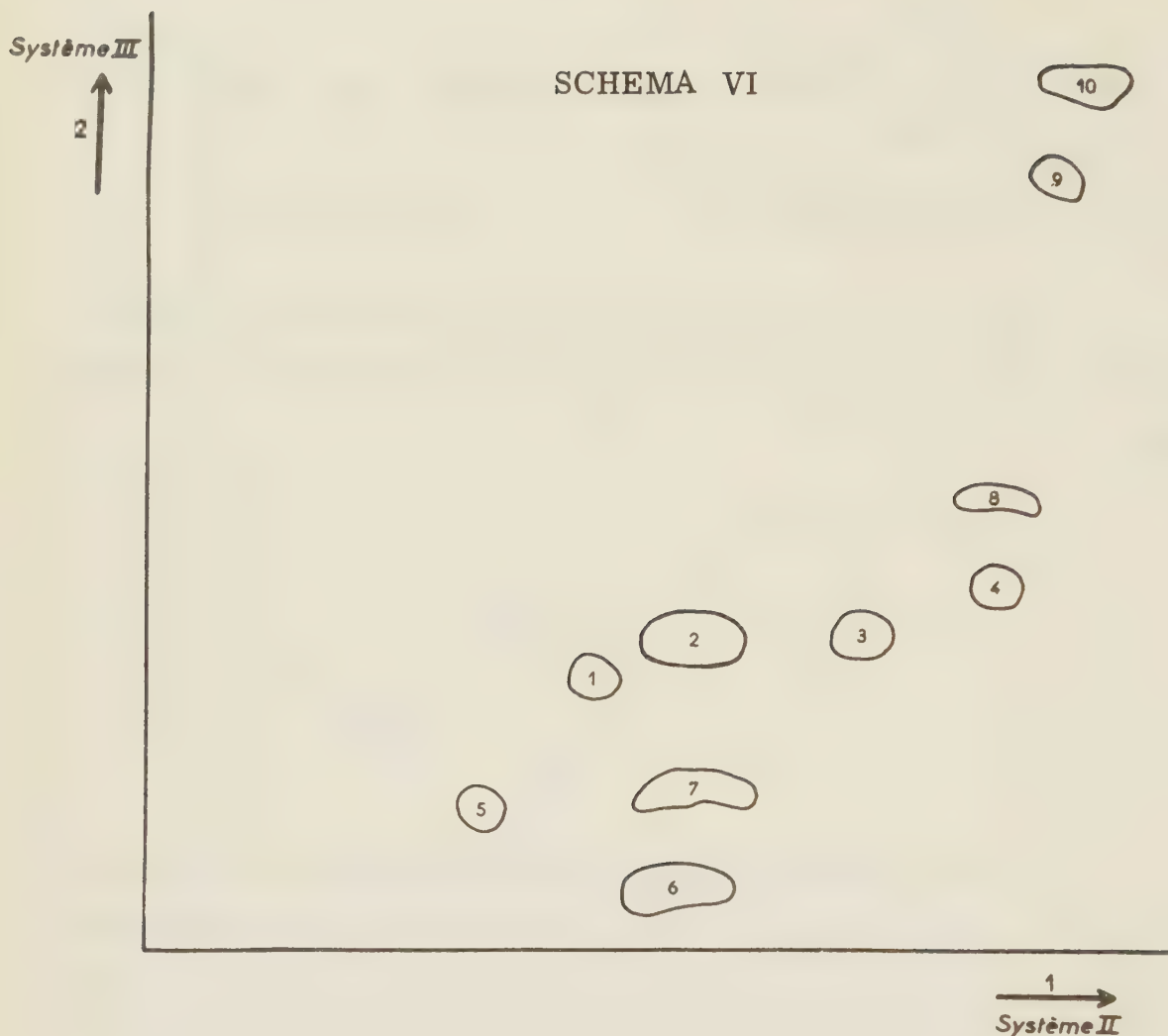


isomère cis



isomère trans

A partir de l'acide aconitique se forment notamment les acides citrique, isocitrique, tricarballoylique:



Autoradiographie d'acide maléique (10^{-3} M) marqué au carbone 14 (^{14}C -2, 3), irradié à une dose de 10^5 rad, à un pH de 1,55, en solution désaérée.

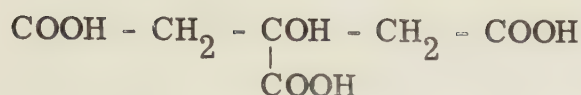
1- acide malique

3- acide succinique

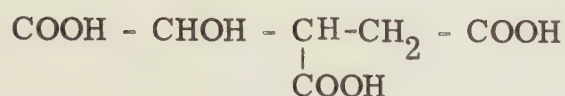
2- acide maléique

4- acide fumarique (traces)

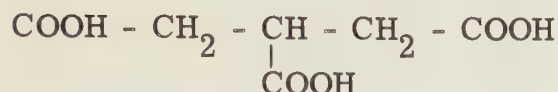
Les spots 9 et 10 sont présents dans l'acide maléique utilisé comme traceur.
Les autres spots n'ont pas été identifiés.



acide citrique



acide isocitrique

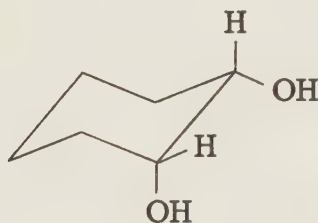


acide tricarballoylique

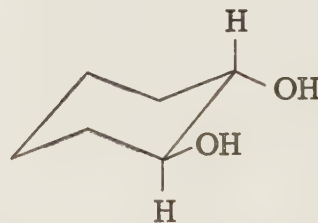
d) - cyclohexène



L'irradiation gamma du cyclohexène en solution aqueuse donne lieu à la formation de plusieurs composés mis en évidence par autoradiographie, parmi lesquels ont été étudiés principalement les cyclohexanediols-1,2. Nous n'avons pu mettre en évidence de cyclohexane ou de cyclohexanol dans nos conditions expérimentales.

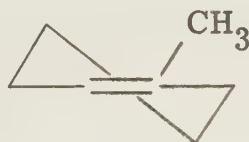


cyclohexanediol-1, 2 (cis)

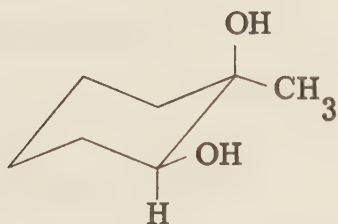


cyclohexanediol-1, 2 (trans)

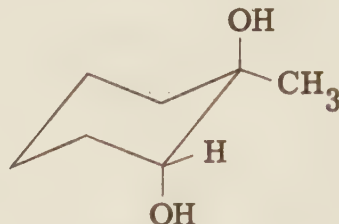
e) - méthyl-1 cyclohexène



A partir du méthyl-1 cyclohexène, se forment de même les méthyl-1 cyclohexanediols-1,2, en solution désaérée ou en présence d'air.



méthyl-1 cyclohexanediol-1,2(cis)



méthyl-1 cyclohexanediol-1,2(trans)

2 - Réactif de Fenton

a) - acides fumarique et maléique

Les acides tartrique, mésotartrique, tartronique, malique, sont mis en évidence dans les deux cas. Nous n'avons pas noté d'isomérisation réciproque de ces deux acides : si l'on distingue une faible quantité d'acide fumarique sur les chromatographies bidimensionnelles d'acide maléique, elle apparaît également sur les chromatographies témoins. La traînée migrant dans le solvant II entre les acides tartrique et malique est vraisemblablement due à l'acide oxalacétique ($\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{COOH}$), déjà mis en évidence sous forme de dinitro-2,4 phénylhydrazone après séparation des produits réactionnels sur colonne d'acide silicique (120).

b) - acide aconitique trans

Il se forme notamment les acides isocitrique, citrique, malique, malonique.

c) - cyclohexène et méthylcyclohexène

L'action du réactif de Fenton sur le cyclohexène se traduit par

des résultats analogues à ceux de l'irradiation gamma en ce qui concerne la formation des diols ; mais seul le méthyl-1 cyclohexanediol-1, 2 (trans) prend naissance à partir du méthyl-1 cyclohexène.

3 - Photolyse du peroxyde d'hydrogène

a) - acides maléique et fumarique

Les acides tartrique, mésotartrique, tartronique se forment toujours, mais l'acide malique n'apparaît plus. L'isomérisation qui se produit durant la réaction a lieu également en l'absence de peroxyde d'hydrogène.

b) - acide aconitique trans

Ni l'acide citrique ni l'acide isocitrique n'apparaissent dans ces conditions.

B - ETUDE QUANTITATIVE

1 - Irradiation gamma

a) - acides maléique et fumarique

Les résultats obtenus, exprimés en valeur G (nombre de molécules formées pour 100 eV absorbés) sont portés dans les tableaux VII et VIII. Les schémas VII, VIII, IX représentent quelques radiochromatogrammes obtenus après migration dans le solvant II.

TABLEAU VII

Irradiation gamma (9×10^4 rad) de l'acide fumarique (10^{-3} M) en solution aqueuse, à différents pH. Les valeurs sont exprimées en G.

1 - Irradiation en solution aérée*

pH	2, 75	3, 25	4, 6	4, 95	5, 8	6, 2	7, 45	9, 2	11, 15
Ac. Mésotartrique	0, 24	0, 31	0, 45	0, 47	0, 46	0, 43	-	-	-
Tartrique	0, 28	0, 36	0, 54	0, 55	0, 54	0, 50	-	-	-
Malique	0, 80	0, 60	0, 47	0, 31	0, 27	0, 18	0, 18	0, 16	0, 17
Malonique	0, 46	0, 44	0, 25	0, 16	0, 11	-	-	-	-
Succinique	0, 39	0, 38	0, 17	0, 12	0, 07	0, 06	0, 06	0, 06	0, 06
Fumarique (disparition)	3, 88	3, 37	2, 95	3, 01	2, 68	2, 43	2, 52	2, 27	2, 21

2 - Irradiation en solution désaérée

pH	2, 75	3, 30	5, 1	6, 5	9, 6	10, 4	11	11, 6
Ac. Malique	1, 46	1, 83	1, 61	1, 55	1, 16	1, 03	0, 73	0, 73
Ac. 2, 6, 7, 8**	1, 83	1, 08	0, 29	0, 43	0, 55	0, 96	1, 06	1, 18
Malonique + Ac 9	0, 27	0, 35	0, 19	0, 23	0, 23	0, 13		
Succinique	1, 15	1, 14	0, 58	0, 48	0, 48	0, 54	0, 52	0, 55
Fumarique (disparition)	6, 58	5, 50	3, 19	3, 64	3, 64	4, 18	3, 64	3, 64

*: Dans certains cas, les acides n'ont pu être dosés en raison de traînées sur les chromatographies ou parce qu'ils ne se trouvaient qu'à l'état de traces.

** Les numéros correspondent aux acides non identifiés (schéma IV)

TABLEAU VIII

Irradiation gamma (10^5 rad) de l'acide maléique (10^{-3} M) en solution aqueuse, à différents pH. Les valeurs sont exprimées en G.

1 - Irradiation en solution aérée*

pH	2, 05	6, 2	10, 7
Ac. Mésotartrique	-	0, 39	0, 39
Ac. Tartrique	0, 27	0, 41	0, 48

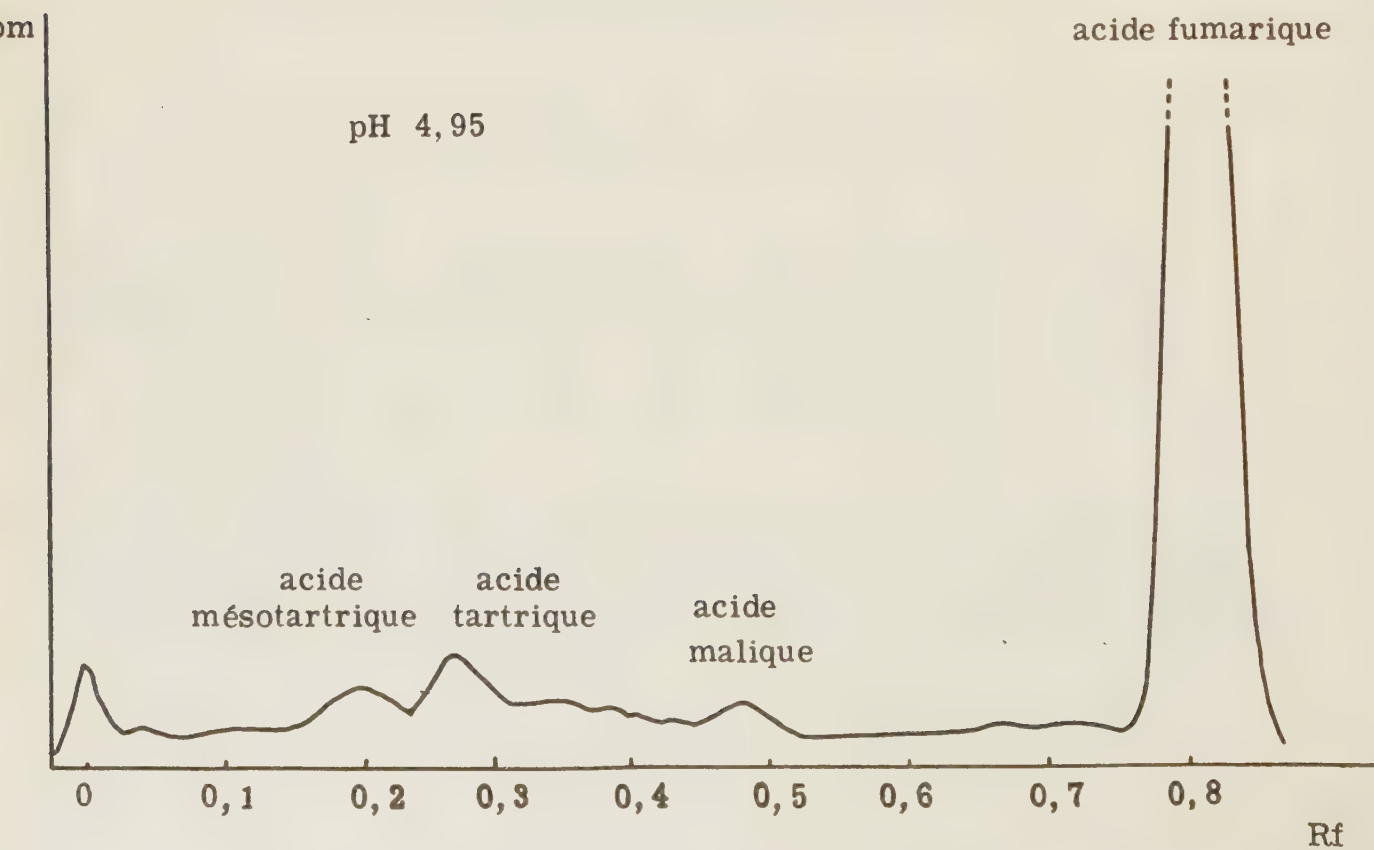
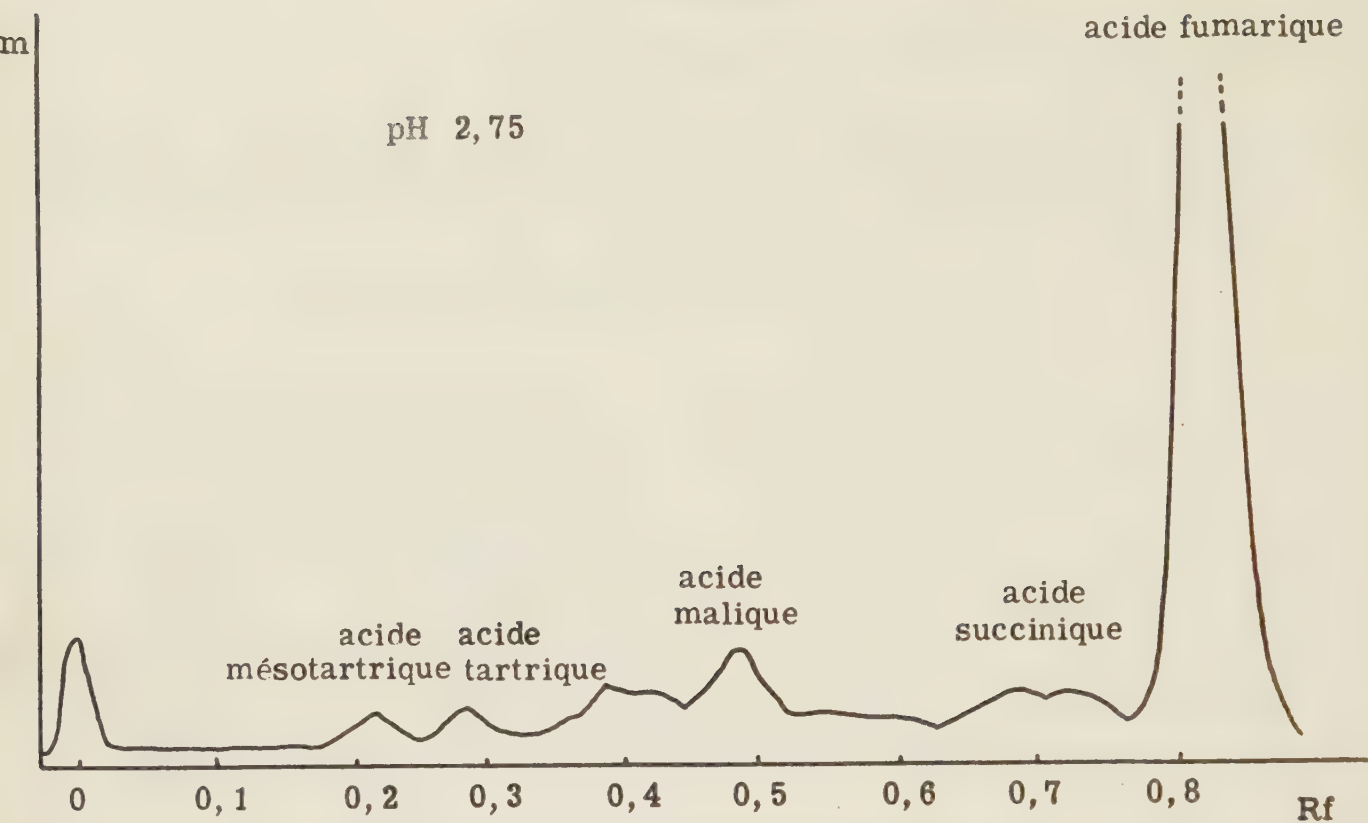
2 - Irradiation en solution désaérée

pH	1, 55	1, 85	2, 2	2, 8	5, 9	7	9	10, 3	10, 6
Ac. Malique	1, 16	1, 28	1, 72	1, 23	1, 49	1, 30	1, 30	1, 33	1, 06
Succinique	0, 67	0, 79	0, 88	1, 55	0, 59	0, 52	0, 51	0, 38	0, 55

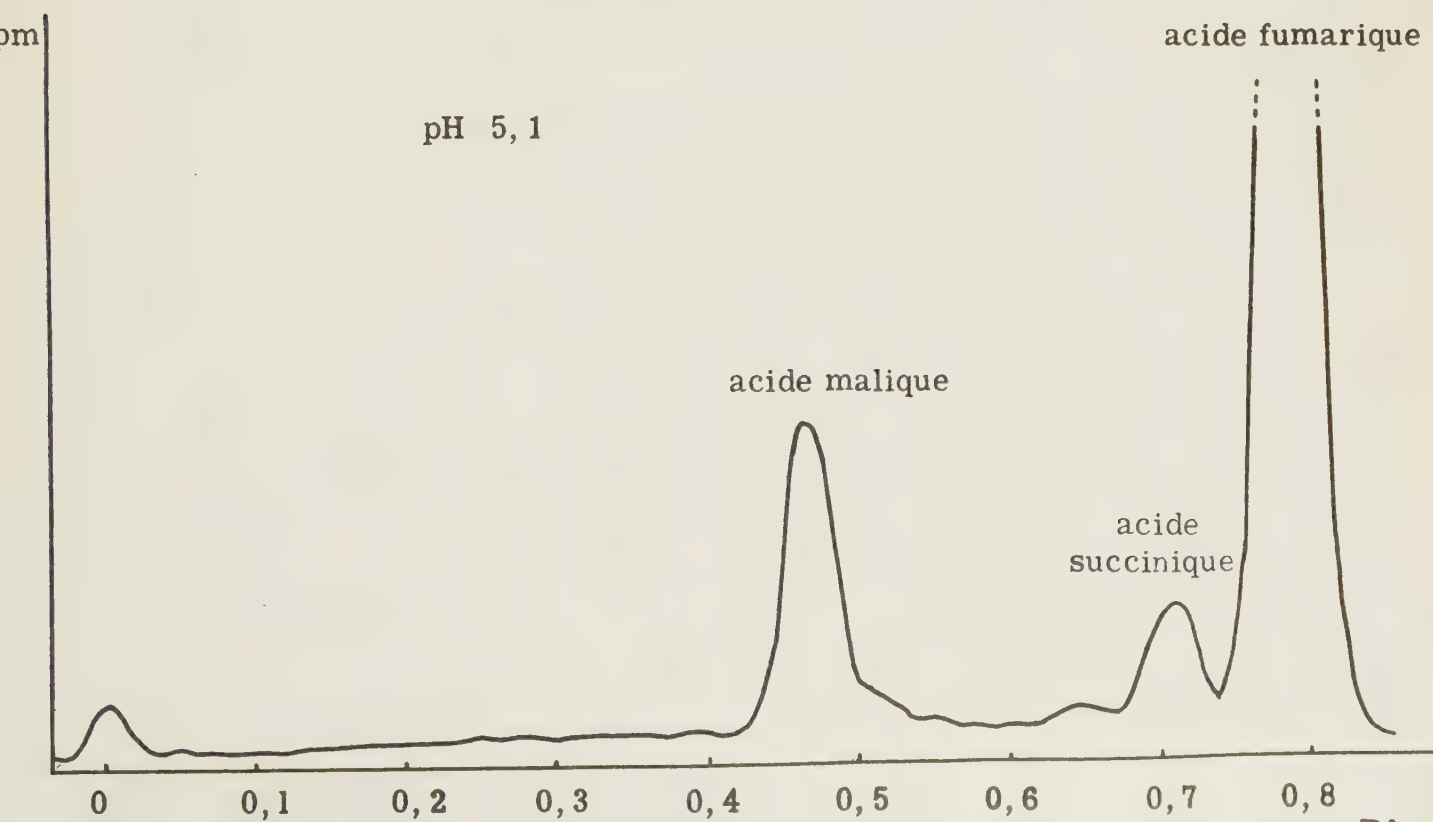
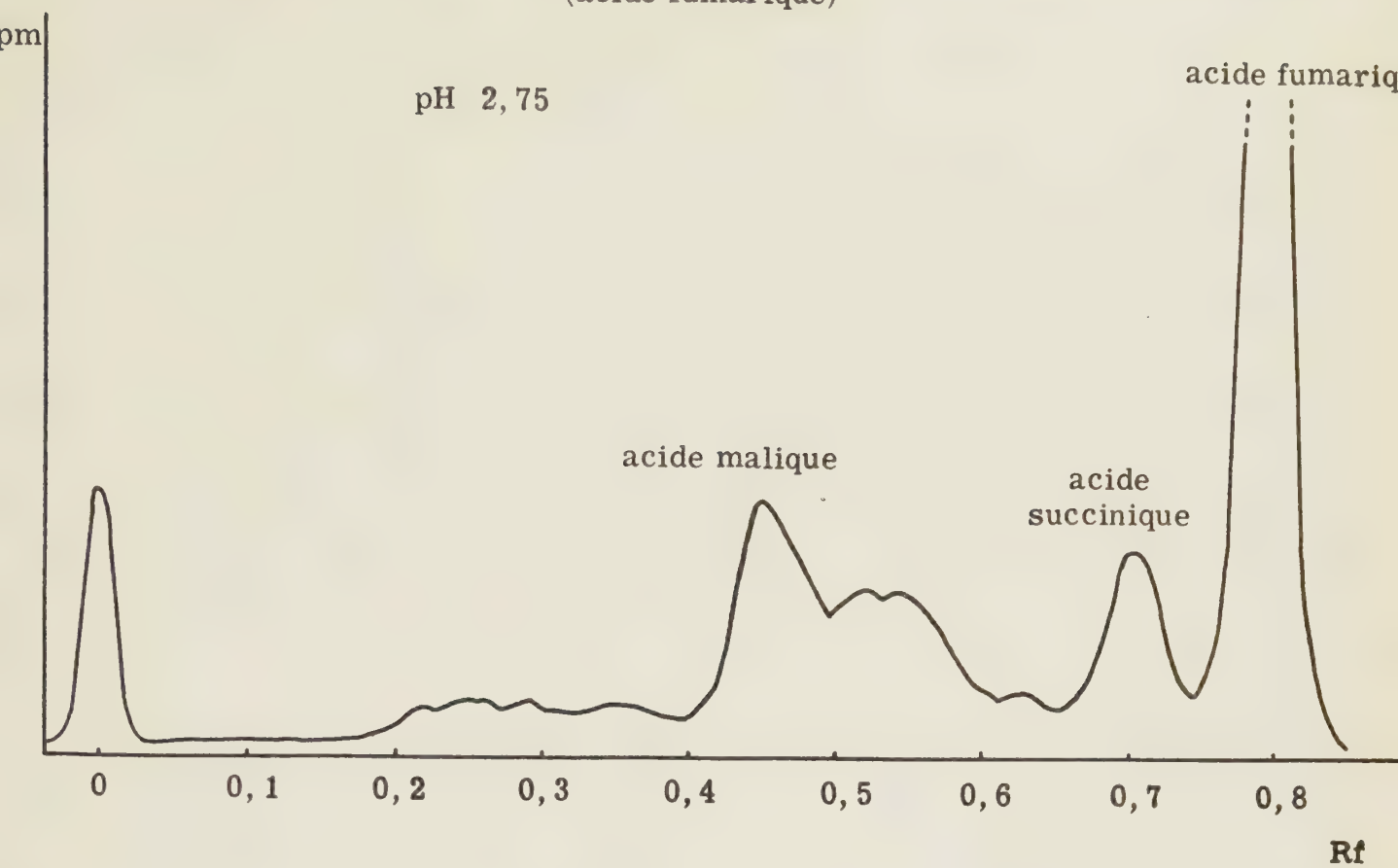
* Lors de l'irradiation de l'acide maléique en solution aérée, il n'a pas été possible d'obtenir une série d'expériences homogène. D'autre part, le Rf de l'acide maléique varie selon la quantité déposée sur la chromatographie, ce qui rend difficile le dosage des acides malique et succinique.

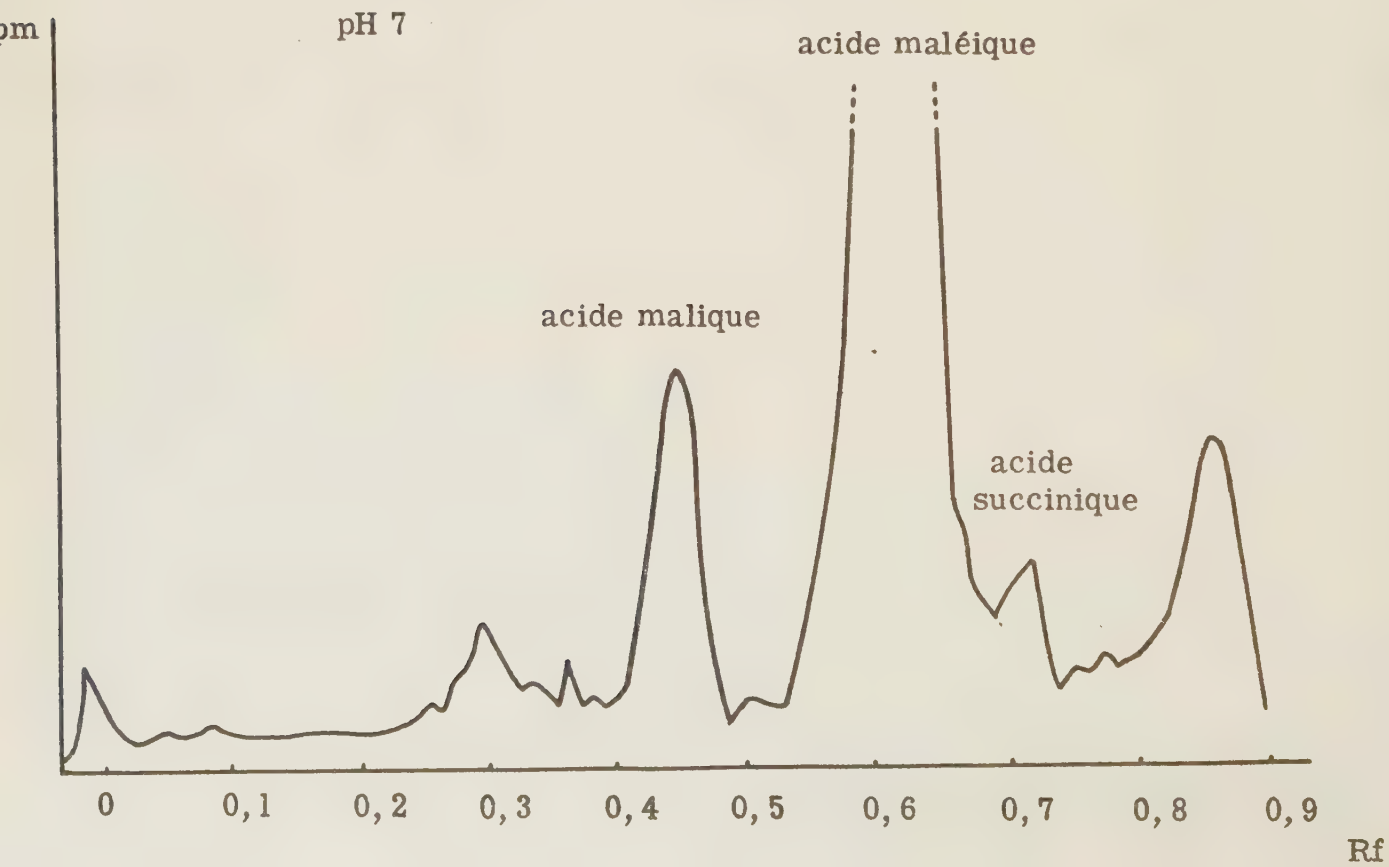
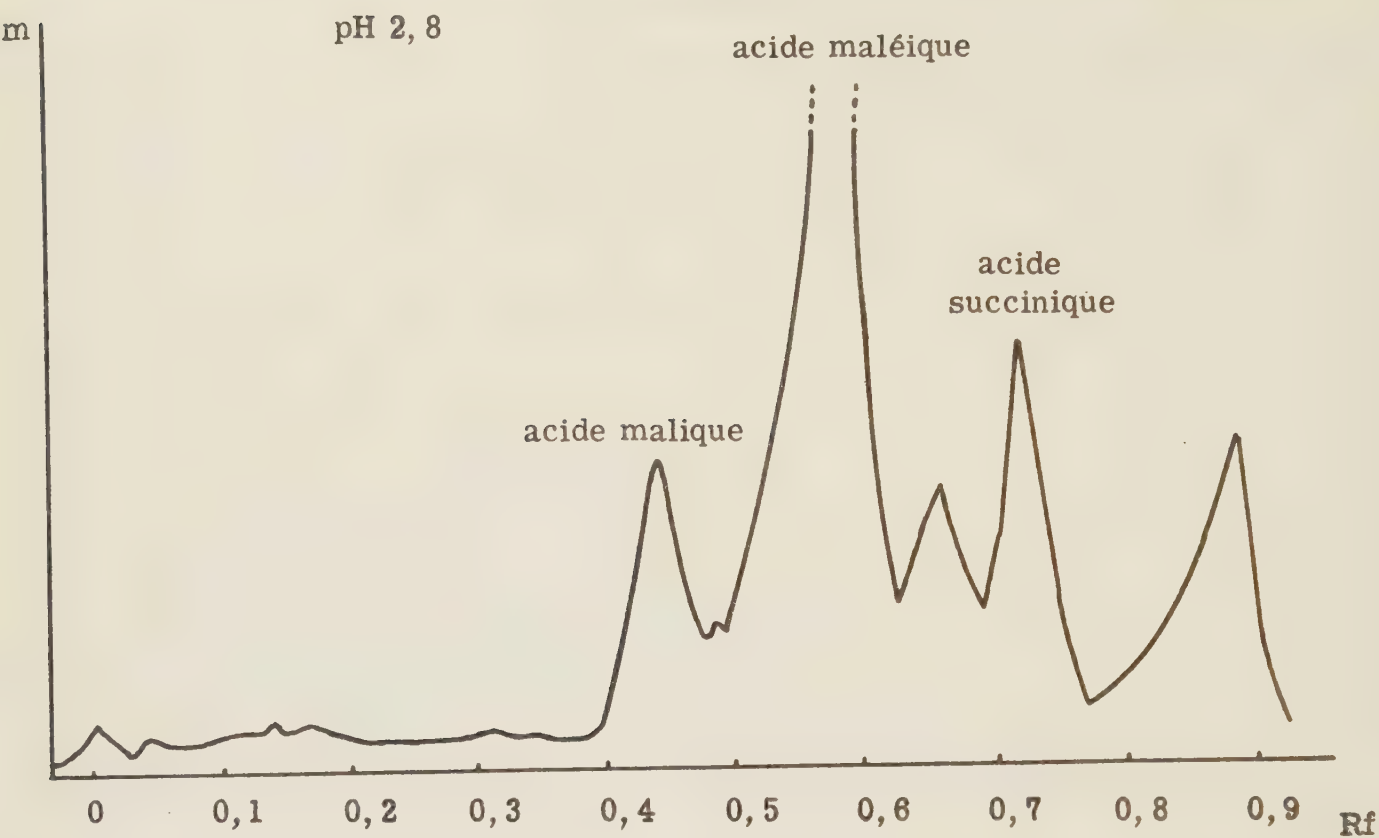
VII - IRRADIATIONS EN SOLUTION AEREE

(acide fumarique)



(acide fumarique)





b) - acide aconitique

L'acide aconitique irradié contenait 89,5% d'isomère cis pour 10,5% d'isomère trans. Il se forme plus d'acide citrique que d'acide isocitrique (soit 80,6% d'acide citrique pour 19,4% d'acide isocitrique en solution désaérée à pH voisin de 3) et, comme pour les acides fumarique et maléique, le pourcentage d'hydratation est plus important en solution désaérée. Il se produit également une réduction de l'acide aconitique en acide tricarballoylique ($G = 0,86$ en solution désaérée et $0,24$ en solution aérée à pH voisin de 3). Les acides citrique et isocitrique n'ont pu être dosés en présence d'air.

c) - cyclohexène

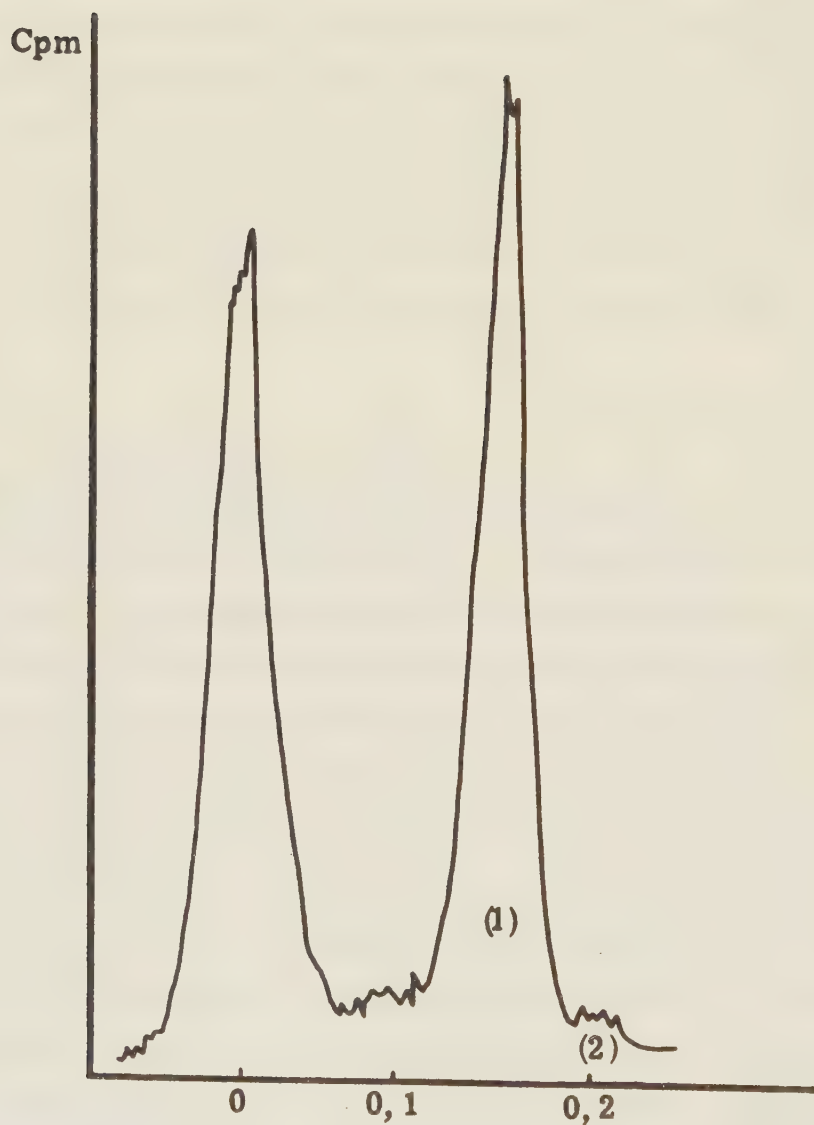
L'hydroxylation est stéréospécifiquement trans (schéma X).

Le pourcentage de cyclohexanediol-1,2 (cis) apparu relativement au cyclohexanediol-1,2 (trans) est fonction du débit des radiations. Ainsi, pour une irradiation de 10^5 rad, il se forme presque exclusivement du cyclohexanediol-1,2 (trans) à un débit de 4×10^5 rad/heure tandis qu'il apparaît 8,4% de dérivé cis si le débit est de 51×10^3 rad/heure. Une irradiation de 115×10^3 rad effectuée à des débits de 23×10^4 rad/heure et 51×10^3 rad/heure conduit à la formation de 5% de dérivé cis alors que pour des débits plus élevés (par exemple 2×10^5 rad et 4×10^5 rad à un débit de 4×10^5 rad/heure), nous n'avons pu mettre en évidence que des quantités infimes de dérivé cis.

De plus, si l'irradiation est réalisée en solution désaérée, il apparaît encore des cyclohexanediols-1,2, mais en quantités plus faibles (environ 20 fois moindres pour une irradiation de 100.000 rad effectuée à un débit de 51.000 rad/heure). Le dosage n'a pu être effectué avec précision en raison de la faible quantité de cyclohexanediols formés.

La dégradation du cyclohexène est faible (5% pour une dose de

SCHEMA X



Radiochromatographie réalisée dans le solvant VII, de cyclohexène (10^{-3} M) marqué au carbone 14 (^{14}C -1) irradié à une dose de 115×10^3 rad, en trente minutes, en solution aérée.

(1) cyclohexanediol - 1,2 (trans)

(2) cyclohexanediol - 1,2 (cis)

10^5 rad, 11% pour une dose de 4×10^5 rad).

2 - Réactif de Fenton

a) - acides maléique et fumarique

Les résultats, exprimés en pourcentages, sont portés dans le tableau suivant (conditions expérimentales décrites chap. I - B - 2) :

Acides obtenus après réaction	Produits retrouvés (%)	
	à partir de l'acide maléique	à partir de l'acide fumarique
Ac. Fumarique	0	34,6
Maléique	57,55	0
Malique	12,3	20,7
Mésotartrique	~ 1,60	2,8
Tartrique	~ 1,60	2,3

Le schéma XI représente un radiochromatogramme obtenu après migration dans le solvant II.

b) - cyclohexène

L'action du réactif de Fenton se traduit par une formation de 94% de cyclohexanediol-1,2 (trans) et 6% de cyclohexanediol-1,2 cis dans nos conditions expérimentales.

3 - Photolyse du peroxyde d'hydrogène

a) - acide fumarique

Les résultats, exprimés en pourcentages, sont portés dans le tableau suivant (conditions expérimentales décrites chap. II - B - 3)

Acides obtenus après irradiation	Produits retrouvés (%)	
	Essai	Témoin (sans H ₂ O ₂)
Ac. Maléique	6,4	8,8
Fumarique	87,1	89,8
Mésotartrique	0,8	
Tartrique	1,3	

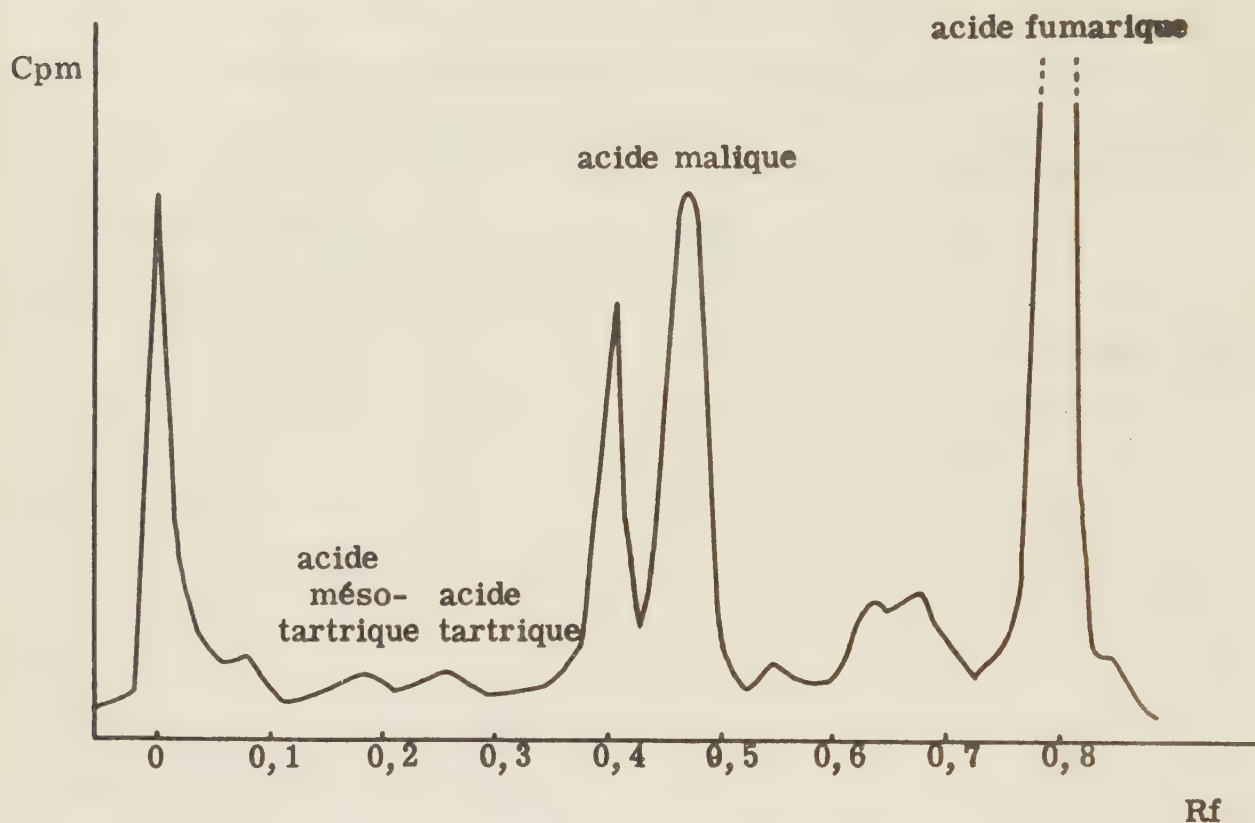
Le schéma XII représente un radiochromatogramme obtenu après migration dans le solvant II.

b) - acide maléique

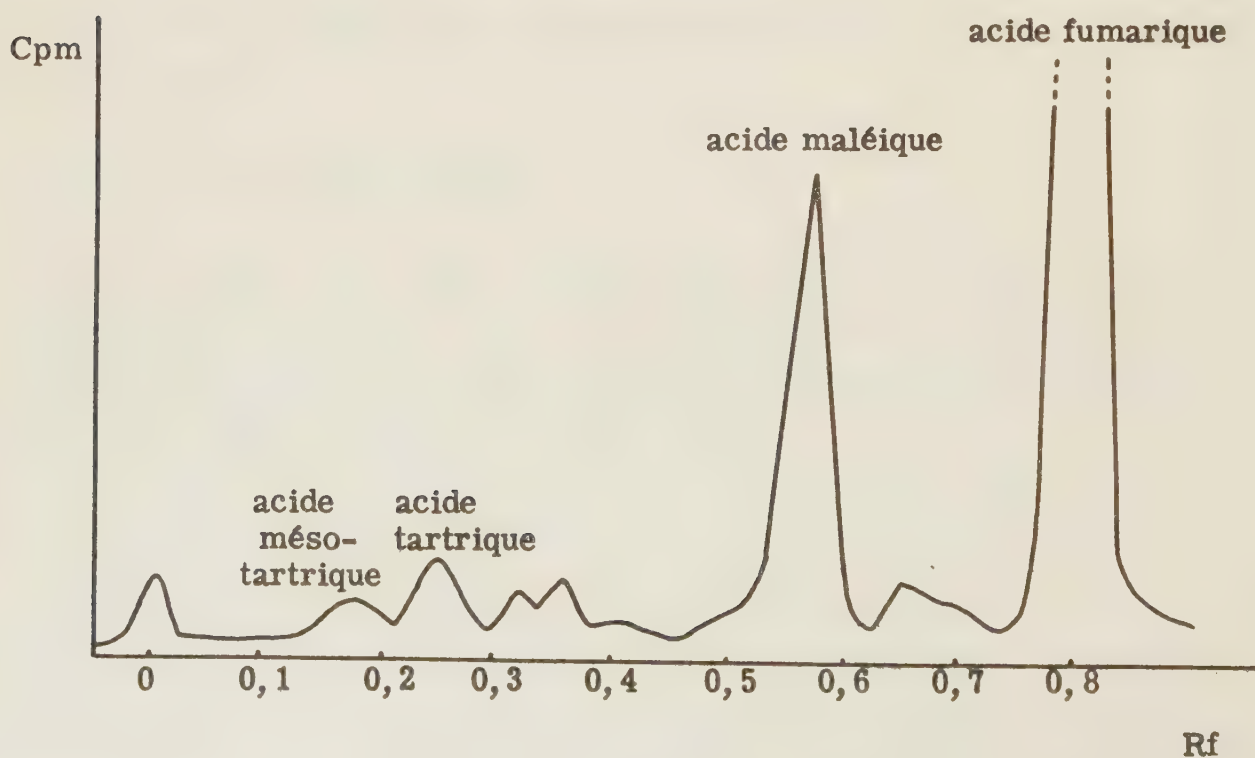
Les acides mésotartrique et tartrique n'ont pu être dosés avec précision en raison de traînées dues aux acides cétoniques sur les chromatographies; ils semblent cependant se former en quantités égales (~1,1%). Les résultats sont portés dans le tableau suivant :

Acides obtenus après irradiation	Produits retrouvés (%)	
	Essai	Témoin (sans H_2O_2)
Ac. Maléique	53	86
Fumarique	2, 9	7
Mésotartrique	~ 1, 1	
Tartrique	~ 1, 1	

XI - ACTION DU REACTIF DE FENTON SUR L'ACIDE FUMARIQUE



XII - ACTION DU PEROXYDE D'HYDROGENE PHOTOLYSE SUR L'ACIDE FUMARIQUE



CHAPITRE III

DISCUSSION

Dans ce dernier chapitre, nous rechercherons tout d'abord si l'isomérisation des alcènes est provoquée par les radiations ionisantes. Nous verrons ensuite dans quelle mesure l'hydroxylation peut être considérée comme stéréospécifique. Enfin, l'étude de l'influence du pH et de l'oxygène sur la formation des acides succinique, malique et tartrique, à partir des acides fumarique et maléique, nous permettra d'établir les mécanismes réactionnels et de tirer des conclusions sur le découplage de la double liaison carbone-carbone par telle ou telle espèce chimique issue de la radiolyse de l'eau.

1 - Isomérisation

S'il est classiquement admis que les acides maléique et fumarique s'isomérisent sous l'action des radiations ultraviolettes, leur isomérisation ne paraît pas pouvoir être provoquée par les rayonnements ionisants. Il est possible, cependant, qu'elle se produise sous l'action des radicaux hydroxyles (généralités - chap. II - B).

Nous n'avons pas, quant à nous, noté d'isomérisation des acides maléique et fumarique lors de l'irradiation gamma en solution aqueuse. Celle qui se produit dans quelques solutions d'acide maléique, particulièrement en milieu acide ($\text{pH} < 3$), apparaît de même dans les solutions témoins non irradiées. Elle est donc catalysée par l'acide sulfurique. En effet, nous l'avons vu, certains acides minéraux catalysent l'isomérisation de l'acide

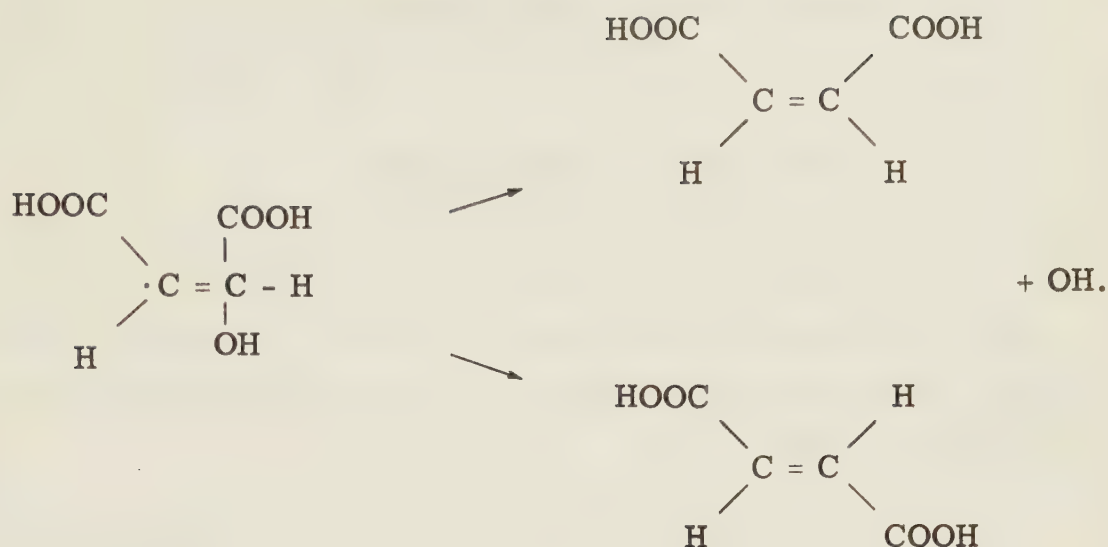
maléique en acide fumarique selon un schéma déjà exposé (généralités-II - B).

L'isomérisation en présence d'acide sulfurique permet d'expliquer certains résultats précédents (120), faisant état d'une isomérisation de l'acide maléique après action du réactif de Fenton, et qui devait se produire sur les colonnes d'acide silicique. L'utilisation des molécules marquées n'a pas, en effet, confirmé ces résultats.

Quant à l'isomérisation qui se produit par action du peroxyde d'hydrogène photolysé, elle a lieu dans des proportions analogues en présence de peroxyde, tout en étant plus importante à pH acide qu'à pH neutre (les protons catalysent l'interconversion des isomères géométriques), et peut donc être attribuée à l'action des radiations ultraviolettes.

Il est plus difficile de tirer des conclusions concernant l'isomérisation des acides aconitiques cis et trans sous l'action des radiations ionisantes. En effet, nous avons préparé un acide contenant une forte proportion d'isomère cis (89,5%). Mais l'isomère cis se convertit lui-même en isomère trans très rapidement, en quelques jours à la température ordinaire et le fait se produit également sur colonnes d'acide silicique (22).

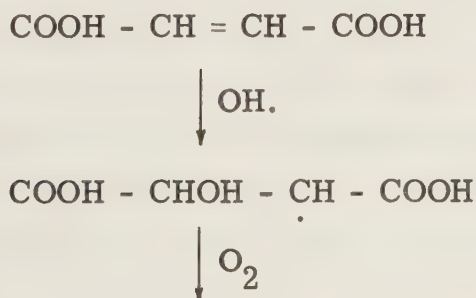
Il ne semble donc pas que les radicaux libres puissent catalyser l'isomérisation cis-trans ou trans-cis. Ces résultats sont en accord avec ceux de MERZ et WATERS (110) qui n'ont pas noté d'isomérisation des acides maléique et fumarique par action du réactif de Fenton. On aurait pu s'attendre, cependant, à une addition réversible des radicaux hydroxyles, comme cela se produit pour les atomes de brome (44), avec formation d'un radical intermédiaire dans lequel la libre rotation est possible autour de la liaison carbone-carbone:



Cette hypothèse ne saurait être retenue.

2 - Hydroxylation

A partir des acides maléique et fumarique, apparaissent, après irradiation gamma en solution aqueuse, les acides mésotartrique et tartrique. Du fait que ces acides ne sont pas mis en évidence en l'absence d'oxygène, on peut penser que leur formation doit résulter d'un découplage par le radical OH., l'attaque secondaire étant réalisée par O₂ ; le passage du radical peroxydique au glycol s'effectuerait ensuite selon un mécanisme complexe, mal défini :





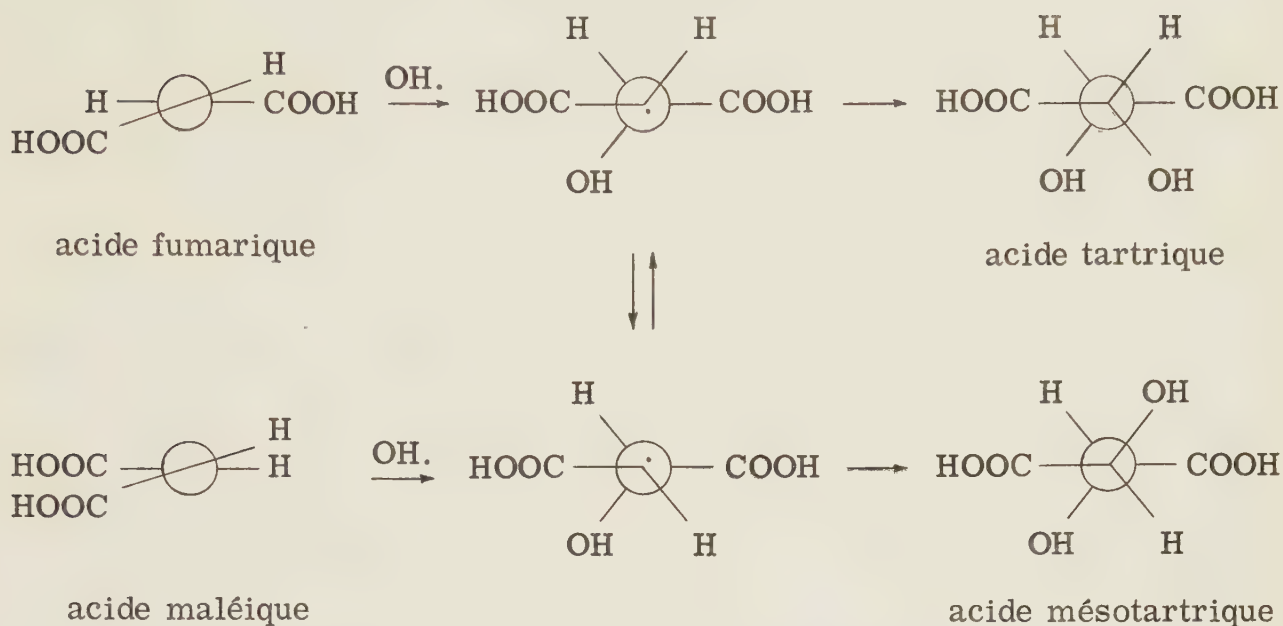
Comme les cyclohexanediols-1, 2 et méthyl-1 cyclohexanediols-1, 2 se forment également en l'absence d'oxygène, on peut envisager, dans ce cas, un mécanisme plus simple comportant l'addition successive de deux radicaux hydroxyles :



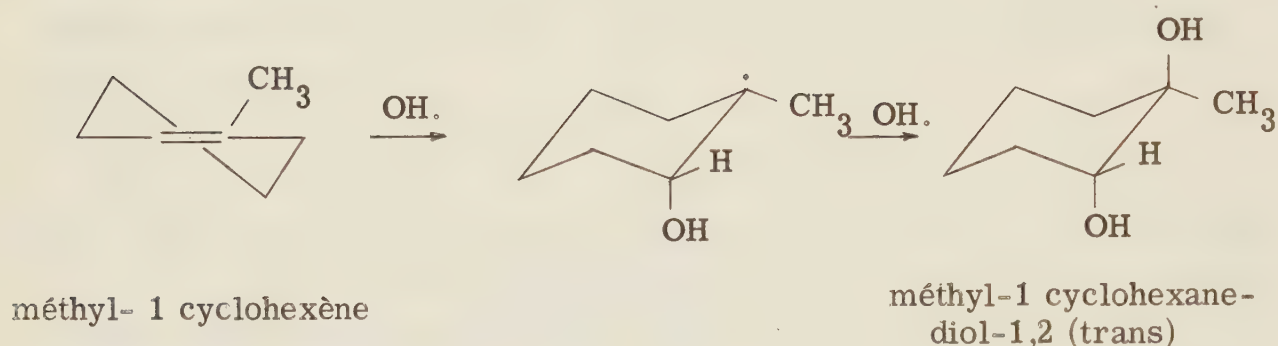
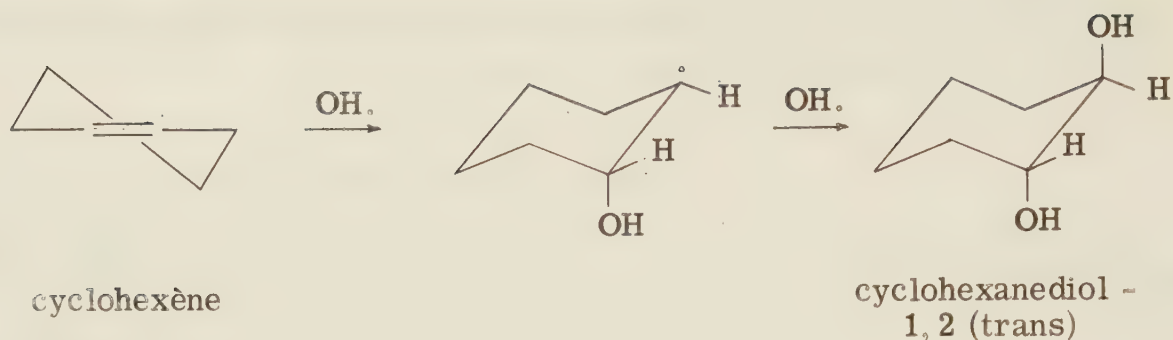
L'action des radicaux OH provenant du réactif de Fenton ou de la dissociation photochimique du peroxyde d'hydrogène conduit de même à la formation des α -glycols.

L'addition des radicaux hydroxyles aux acides maléique et fumarique n'est stéréospécifique dans aucun des cas (rayonnements ionisants, réactif de Fenton, photolyse du peroxyde d'hydrogène). Ces résultats, en contradiction avec ceux de MILAS (45, 46), qui n'a observé qu'une hydroxylation cis de l'acide maléique et du maléate d'éthyle par le radical OH engendré par photolyse du peroxyde d'hydrogène, sont, en revanche, en accord avec les données expérimentales obtenues par action des atomes libres d'halogènes sur ces mêmes dérivés. En effet, si l'addition des acides halogénés est trans à basse température, elle ne l'est plus à la température ordinaire (59, 60, 142). On ne peut expliquer ce fait par une isomérisation préalable puisque l'acide fumarique ne s'isomérisé pas en acide maléique, ni l'acide maléique en acide fumarique (sauf sous l'action des radiations ultraviolettes lors de la photolyse du peroxyde d'hydrogène). L'hypothèse la plus plausible est la formation (irréversible) à partir des deux acides, d'un

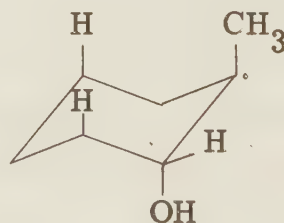
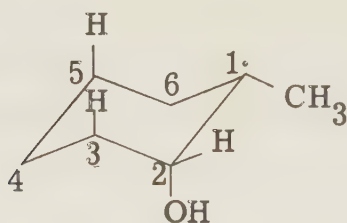
radical intermédiaire dans lequel la libre rotation des groupements est possible autour de la liaison carbone-carbone (155) :



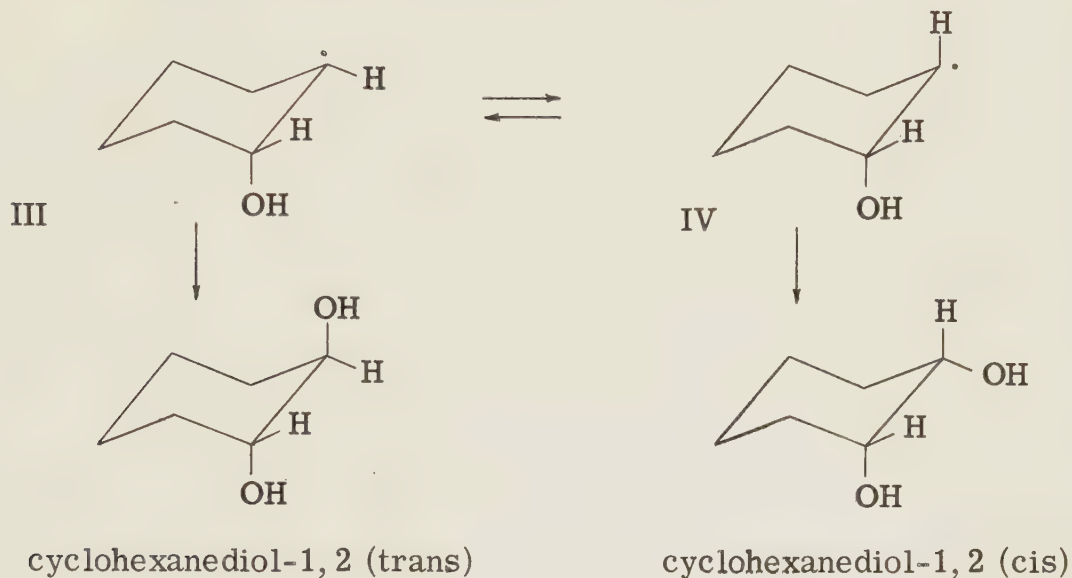
Par contre, l'addition des radicaux hydroxyles est stéréospécifique lorsque la libre rotation des groupements n'est plus possible. Ainsi, l'action du réactif de Fenton et des rayons gamma sur le cyclohexène se traduit-elle par une formation nettement préférentielle de glycol trans et on n'a pu mettre en évidence de glycol cis lors de l'action du réactif de Fenton sur le méthyl-1 cyclohexène. On retrouve donc des résultats semblables à ceux de GOERING et coll. (58), concernant l'addition radicalaire de l'acide bromhydrique aux bromo-1 cyclohexène et méthyl-1 cyclohexène, ou à ceux d'autres expérimentateurs (généralités - II - B). On peut interpréter la formation des cyclohexanediol -1,2 (trans) et méthyl-1 cyclohexanediol-1,2 (trans) comme celle des dérivés halogénés selon le schéma suivant :



Le radical OH attaque axialement et le radical intermédiaire réagit rapidement pour donner le produit d'addition trans avant d'avoir changé de conformation. Ce mécanisme permet d'expliquer que l'addition des radicaux hydroxyles se fasse de manière encore plus stéréospécifique dans le cas du méthyl-1 cyclohexène. En effet, le changement de conformation est moins probable dans ce dernier cas en raison de la plus grande stabilité du radical I dans lequel le groupement méthyle se trouve en position équatoriale. Lorsqu'il est en position axiale (II), des interactions sont possibles avec les hydrogènes axiaux placés en 3 et 5 :



Il n'en est plus tout à fait de même pour le cyclohexène et l'interconversion des radicaux III et IV explique le fait que l'on obtienne d'autant plus de dérivé cis, à une dose donnée, que l'irradiation est réalisée en un temps plus long. Un équilibre partiel peut alors s'établir, permettant ensuite la formation du cyclohexanediol-1, 2 (cis):

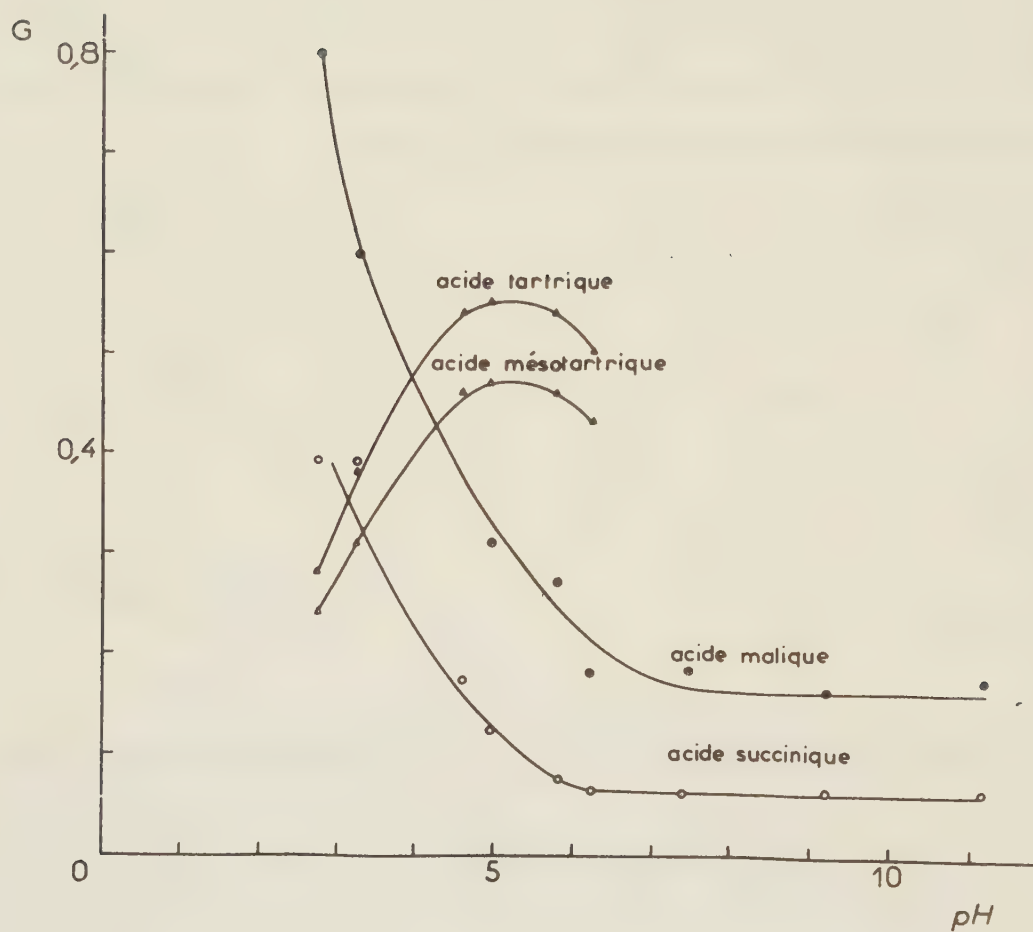


Une interprétation semblable a été proposée pour expliquer que l'addition de N_2O_4 au cyclohexène conduise à la formation de 58% de dérivé trans seulement, alors que l'addition au méthyl-1 cyclohexène est stéréospécifiquement trans (58), et pour expliquer l'addition non stéréospécifique des thiols au cyclohexène (61).

En outre, les dosages effectués après irradiation gamma des acides maléique et fumarique, à différents pH, montrent que la formation des glycols varie en fonction du pH. Elle diminue notamment en milieu acide (sch. XIII). Il faut donc supposer une certaine diminution des radicaux hydroxyles, qui pourraient réagir avec les protons du milieu. Cette interaction, encore discutée, a été proposée (6):



SCHEMA XIII



Influence du pH lors de l'irradiation γ (9×10^4 rad) de l'acide fumarique (10^{-3} M) en solution aérée.

Mais la réaction inverse est très rapide et il n'est pas certain, d'autre part, que H_2O^+ et $\text{OH}\cdot$ réagissent différemment avec la double liaison carbone-carbone. Cette interprétation demeure donc hypothétique.

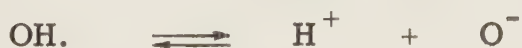
3 - Hydratation

Lorsque il est seul en cause (dissociation photochimique du peroxyde d'hydrogène) le radical libre hydroxyle ne provoque, ni l'hydratation des acides maléique et fumarique (conduisant à l'acide malique), ni l'hydratation de l'acide aconitique (conduisant aux acides citrique ou isocitrique). Il y a donc d'autres espèces chimiques intervenant dans la réaction d'hydratation. L'étude de l'influence du pH et de l'oxygène lors des irradiations gamma nous permettra d'établir en partie le mécanisme de la réaction.

La quantité d'acide malique formée par irradiation γ de l'acide fumarique ou de l'acide maléique en solution désaérée (schémas XIV et XV) diminue légèrement en milieu acide ($\text{pH} < 3$). On peut donc supposer, bien que cette interprétation ne soit pas absolument satisfaisante, que ceci s'explique, comme la diminution des α -glycols aux mêmes pH, en solution aérée, par la réaction (6) :

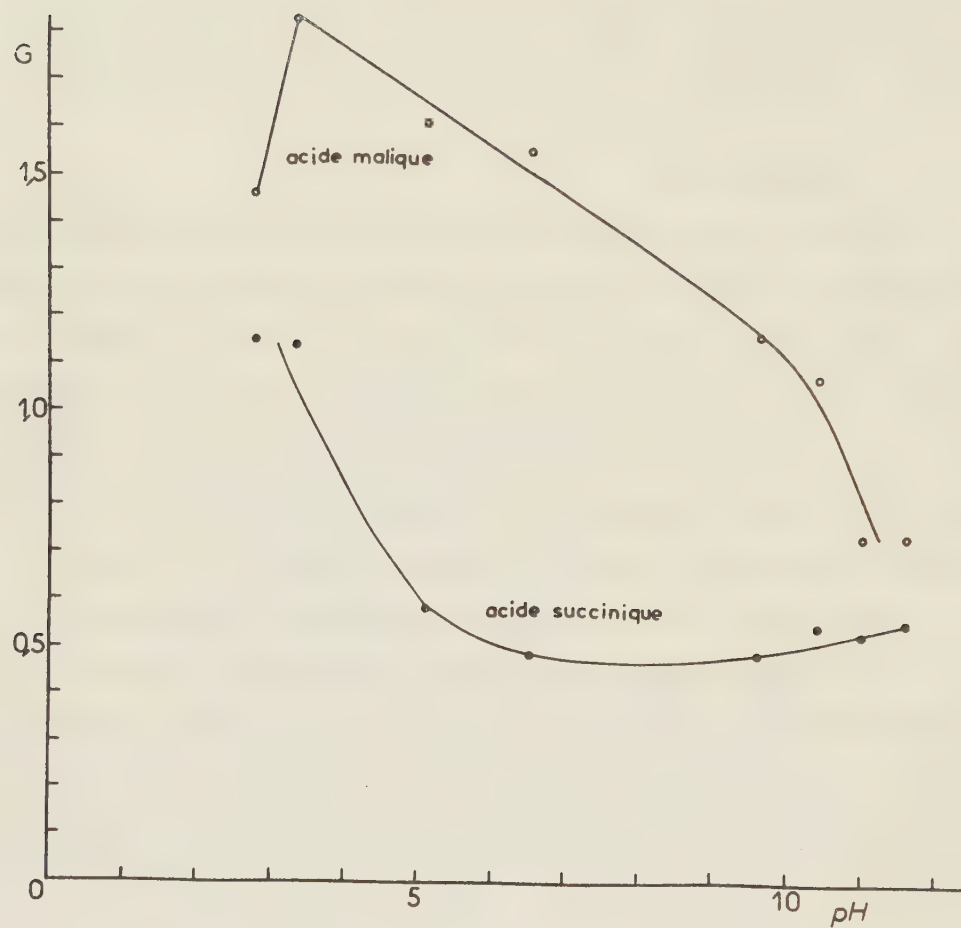


Cette variation est en effet en corrélation avec celle des radicaux hydroxyles puisque l'on note encore une diminution de l'acide malique en milieu alcalin, surtout à pH 11. Or, le pK de la dissociation du radical hydroxyle serait voisin de 10-11 (78, 79) :



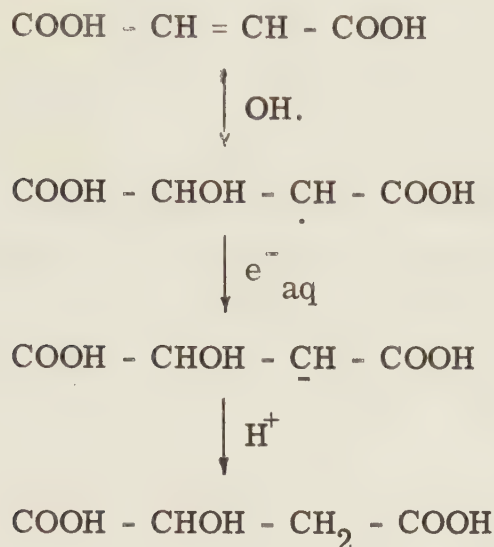
L'espèce découplante est donc principalement le radical hydroxyle $\text{OH}\cdot$, l'électron hydraté ne devant intervenir qu'au

SCHEMA XIV



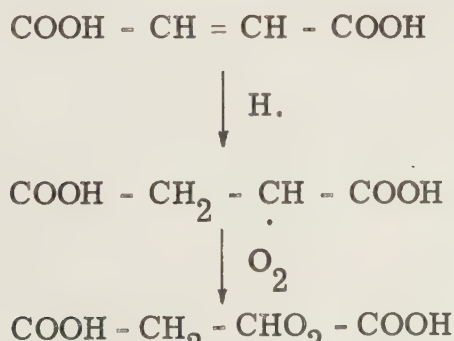
Influence du pH lors de l'irradiation γ (9×10^4 rad) de l'acide fumarique (10^{-3} M) en solution désaérée.

deuxième stade de la réaction :

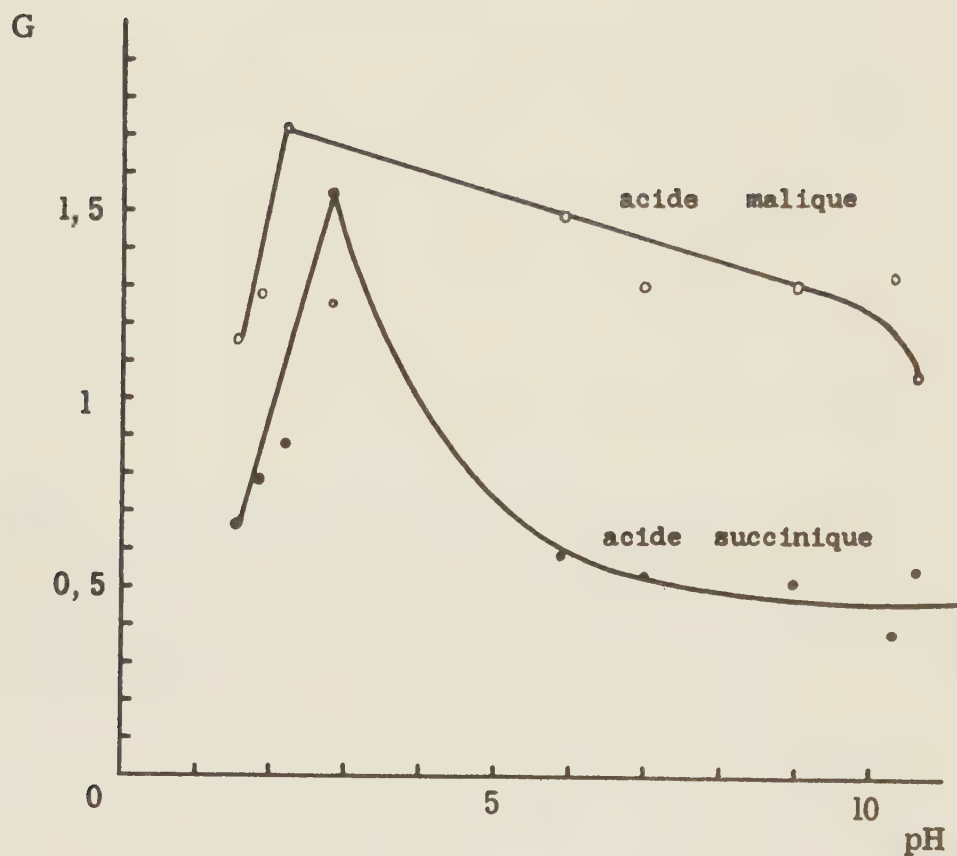


Le G de l'acide malique formé étant voisin de 1,4 vers pH 7, étant donnés les G du radical hydroxyle (2,59) et de l'électron hydraté (2,58) (86), on peut donc dire que 54% des électrons réagissent, en solution désaérée et à pH neutre, avec les radicaux carbonés résultant du découplage de la double liaison par le radical libre hydroxyle.

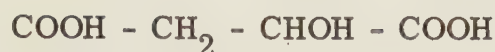
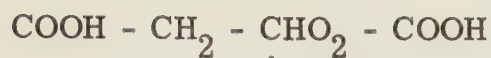
En présence d'air (schéma XIII), il se forme également plus d'acide malique en milieu acide (sans diminution aux bas pH) et le G est constant en milieu neutre ou alcalin. On peut donc penser que H. est cette fois l'agent découplant, l'attaque secondaire étant vraisemblablement due à une espèce non ionisable, O_2 , avec formation d'un peroxyde ultérieurement réduit en alcool :



SCHEMA XV



Influence du pH lors de l'irradiation γ (10^5 rad) de l'acide maléique (10^{-3} M) en solution désaérée.



Durant l'irradiation gamma de l'acide aconitique en solution aqueuse désaérée, il se forme plus d'acide citrique que d'acide isocitrique :



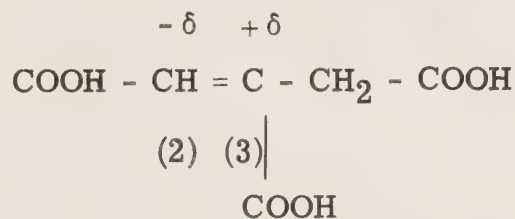
acide citrique



acide isocitrique

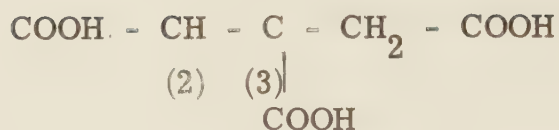
On peut tirer des conclusions sur le point d'attaque radicalaire.

La fixation de l'acide hypochloreux sur l'acide aconitique (127, 128) conduit à la formation d'acide chlorocitrique, ce qui permet de penser que l'attaque électrophile a lieu sur le carbone 2 :

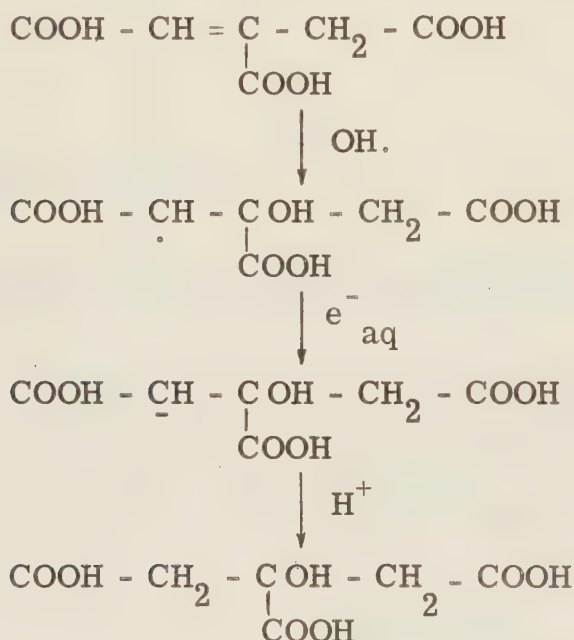


Par ailleurs, les calculs effectués par PULLMAN (134) par la méthode des orbitales moléculaires, sur les indices de charges électriques des différentes parties de la molécule d'acide aconitique cis, montrent également que l'attaque électrophile doit se porter préférentiellement sur le carbone 2 et l'attaque nucléophile sur le carbone 3 :

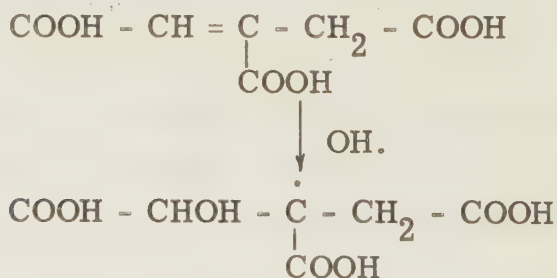
0,963 0,944



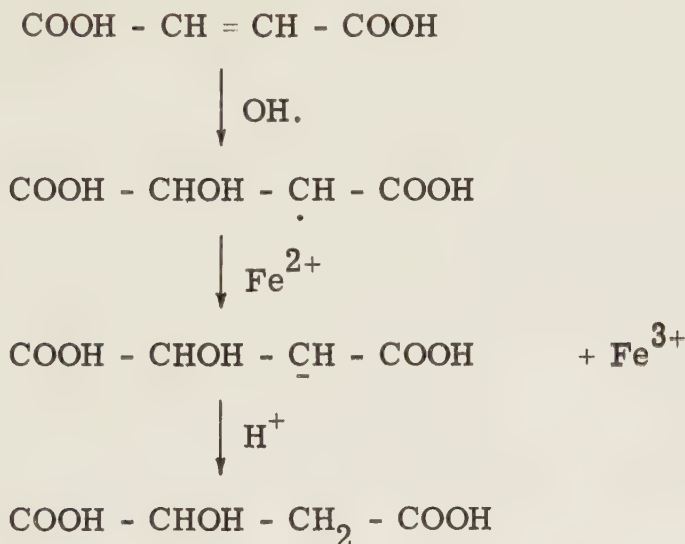
L'espèce découplante étant principalement le radical hydroxyle, celui-ci se fixe par une attaque radicalaire sur le carbone 3 et l'électron hydraté intervient, comme pour les acides fumarique et maléique, au deuxième stade de la réaction :



La présence d'acide isocitrique permet de penser que 19% des radicaux se fixent également sur le carbone 2 :



L'action du réactif de Fenton se traduit essentiellement par une hydratation des acides fumarique et maléique alors qu'il ne se forme que très peu de glycols. Comme l'action des seuls radicaux hydroxyles n'engendre pas d'hydratation, on peut admettre que les ions fer sont indispensables à la réaction. L'hypothèse la plus probable est sans doute l'existence, après un découplage de la double liaison par le radical $\text{OH}\cdot$, d'une réaction, par transfert électronique, entre le radical organique formé et l'ion ferreux, avec formation transitoire d'un carbanion apte à réagir spontanément avec un ion hydrogène du milieu :



4 - Réduction

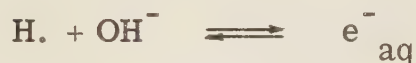
Deux espèces chimiques sont, nous l'avons vu, susceptibles de réduire la double liaison carbone-carbone : l'atome libre d'hydrogène et l'électron hydraté. L'étude de l'influence du pH ou de l'oxygène sur cette réduction permet, comme pour la réaction d'hydratation, de définir leurs rôles respectifs.

Le G de l'acide succinique (sch. XIV et XV) formé durant

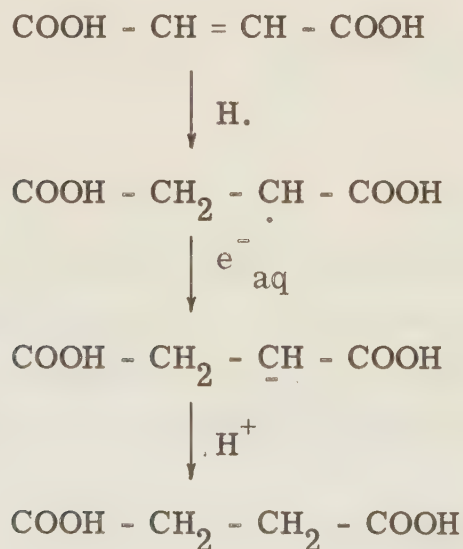
l'irradiation γ de l'acide fumarique ou de l'acide maléique, en solution désaérée, est augmenté aux pH acides pendant que, à $\text{pH} \geq 6$, il reste pratiquement constant ($\sim 0,5$), voisin de celui que l'on admet pour l'atome d'hydrogène (0,55) (86). Or, l'électron hydraté est converti en atome d'hydrogène à pH acide selon la réaction suivante, dont la constante de vitesse est voisine de $2,36 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ (108) :



et la transformation de l'atome d'hydrogène en électron hydraté, à $\text{pH} > 10$, ne peut être prise en considération en raison de la constante de vitesse inférieure (elle n'est que de $1,5\text{--}3 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$) de la réaction (108) :



La fixation de H sur la double liaison est donc l'étape qui contrôle quantitativement la réaction, e^-_{aq} ne pouvant intervenir que dans un deuxième temps :



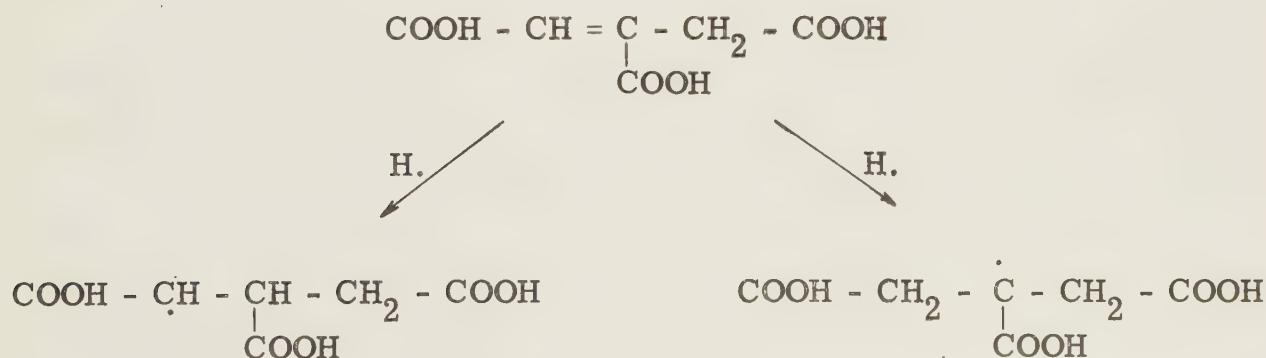
A pH 7, en solution désaérée, 20% des électrons réagissent donc avec les radicaux carbonés résultant du découplément de la double liaison par l'atome libre d'hydrogène (le G de l'acide succinique est voisin de 0,5 et celui de l'électron hydraté est de 2,58).

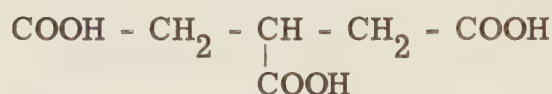
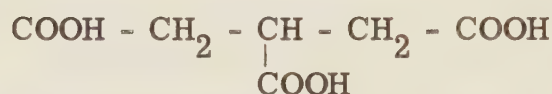
En solution aérée, le G de l'acide succinique diminue. L'atome d'hydrogène et l'électron hydraté réagissent en effet avec l'oxygène :



Ce G reste néanmoins supérieur en milieu acide (sch. XIII), ce qui montre que H. est encore l'agent découplant, l'électron hydraté provoquant vraisemblablement l'attaque secondaire, comme précédemment. Les constantes de vitesse des réactions de ces espèces réductrices avec l'oxygène sont en effet sensiblement égales (soit $2,6 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ pour H et $1,88 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ pour e^-_{aq}).

Le G de l'acide tricarballoylique diminue également en solution aérée, pour des raisons identiques car sa formation doit s'expliquer par un mécanisme semblable :





Une preuve supplémentaire que l'attaque primaire n'est due dans aucun cas à l'électron hydraté est donnée par la similitude des résultats quantitatifs obtenus après irradiation γ du fumarate de sodium en présence de sulfate de nickel, de pyruvate de sodium ou de phosphate disodique. Si la vitesse de disparition de l'électron hydraté en présence de fumarate est de $7,5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ (80), l'ion nickel réagit en effet plus rapidement avec e^-_{aq} ($k = 2,3 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$) selon l'équation(9):



L'ion pyruvate réagit à une vitesse analogue ($k = 6,8 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$) (80) et la réactivité de HPO_4^{2-} semble bien établie (147). On pouvait donc s'attendre à une diminution du G de l'acide succinique.

L'action des espèces chimiques issues de la radiolyse de l'eau sur les composés éthyléniques ne s'accompagne donc pas d'une isomérisation. Les hydroxylations ne sont stéréospécifiquement trans que dans le cas des composés cycliques. Enfin, seules les espèces H. et OH. assurent le découplage de la double liaison carbone-carbone en un radical carboné apte à réagir avec e^-_{aq} ou O_2 .

CONCLUSION

Nous avons étudié l'action des espèces chimiques issues de la radiolyse de l'eau sur quelques composés éthyléniques, alicycliques (ce qui permet d'envisager le problème à la fois sous son aspect configurationnel et conformationnel) et acycliques (aspect configurationnel seulement), comportant une double liaison carbone-carbone isolée, typique (cyclohexène, méthyl-1 cyclohexène) ou α -carbonylée (acides fumarique, maléique, aconitique). Ces composés, marqués au carbone 14, ont été irradiés en solution aqueuse par les rayons gamma du cobalt 60; les produits formés ont ensuite été analysés par radiochromatographie.

Quelques types de réactions ont particulièrement retenu notre attention : l'isomérisation, l'hydroxylation, l'hydratation, et la réduction de la double liaison carbone-carbone.

Nous avons montré que les radicaux libres ne peuvent pas amener l'isomérisation de ces dérivés, le radical hydroxyle se fixant irréversiblement sur la double liaison.

L'hydroxylation, conduisant à la formation d' α -glycols, est réalisée selon un mécanisme préférentiellement trans, dans le cas des composés alicycliques, et il se forme d'autant plus de dérivé cis que la concentration des espèces chimiques dans le milieu est plus faible, quand aucun facteur stérique n'empêche le changement de conformation du radical intermédiaire. Dans le cas des composés acycliques, pour lesquels la libre rotation de la liaison carbone-carbone est possible après formation du radical intermédiaire, l'hydroxylation n'est plus stéréospécifique et l'on obtient des quantités sensiblement égales de dérivés racémique et méso.

Enfin, parmi les espèces chimiques provenant de la radiolyse de l'eau, seuls l'atome libre d'hydrogène et le radical libre hydroxyle

assurent le découplément des doubles liaisons carbone-carbone avec formation d'un radical qui réagit ensuite avec l'électron hydraté ou l'oxygène moléculaire. Ceci conduit à l'hydratation, la réduction, et l'hydroxylation de la liaison éthylénique. Nous avons montré que l'électron hydraté ne joue aucun rôle dans le découplément; de plus, nos résultats confirment que l'atome d'hydrogène est bien formé à pH neutre avec une valeur G (nombre d'atomes pour 100 eV absorbés) voisine de 0,5, tandis que le pouvoir découplant du radical hydroxyle est atténué en milieu très acide.

Ces données expérimentales ne sont pas sans présenter un certain intérêt en biologie dans la mesure où les effets indirects d'une irradiation semblent porter en premier lieu sur les liaisons insaturées des bio-molécules essentielles.

Le Président de la Thèse :

A. CIER

Vu et permis d'imprimer

Vu, le Doyen :

LYON, le 18 Octobre 1966

J. F. CIER

Le Recteur, Président du
Conseil de l'Université

P. LOUIS

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - ALLEN (A.O.)

The radiation chemistry of water and aqueous solutions.
D. Van Nostrand Company, Inc., 1961

- 2 - ALLEN (A.O.)

Radiation yields and reactions in dilute inorganic solutions.
Radiation res., 1964, suppl. 4, 54-73

- 3 - ANET (E.F.L.J.)

Thin-layer chromatography of 2-4- dinitrophenylhydrazine
derivatives of hydroxycarbonyl compounds.
J. Chromatog., 1962, 9, 291-294

- 4 - ARMSTRONG (W.A.)

The radiolysis of alkaline aqueous solutions containing hydrogen
and oxygen.
Canad. J. Chem., 1966, 44, 737-41

- 5 - BAILEY (A.J.), BARKER (S.A.), MOORE (R.H.), STACEY (M)

Effects of γ - radiation. V - irradiation of cyclohexene and
cyclohexanol.
J. chem. Soc., 1961, 4086-9

6 - BAXENDALE (J.H.)

Effects of oxygen and pH in the radiation chemistry of aqueous solutions.

Radiation res., 1964, suppl. 4, 114 - 138

7 - BAXENDALE (J.H.)

Redox potential and hydration energy of the hydrated electron.

Radiation res., 1964, suppl. 4, 139 - 140

8 - BAXENDALE (J.H.) and DIXON (R.S.)

Some unusual reductions by the hydrated electron.

Proc. Chem. Soc., 1963, 148 - 9

9 - BAXENDALE (J.H.), FIELDEN (E.M.) and KEENE (J.P.)

Absolute rate constants for the reactions of some metal ions with the hydrated electron.

Proc. Chem. Soc, 1963, 242 - 3

10 - BOAG (J.W.) and HART (E.J.)

Absorption spectrum of the hydrated electron.

Nature, 1963, 197, 45 - 47

11 - BOSEKEN (J.)

Notiz über die Konfiguration der cyclischen 1 - 2 Diole

Ber., 1923, 56, 2409 - 2411

- 12 - BOWEN (E.J.)

The chemical aspects of light.

Oxford University Press, 1948, 2nd ed., 283

- 13 - BRAND (J.C.D.) and STEVENS (I.D.R.)

Addition of NO_2 to olefins.

J. chem. Soc., 1958, 629-38

- 14 - BROWN (H.C.) and BRADY (J.D.)

Solubility of hydrogen chloride at low temperatures. A measure of the basic properties of aromatic nuclei ; π - and σ - complexes and their role in aromatic substitution.

J. amer. chem. Soc., 1952, 74, 3570-82

- 15 - BULEN (W.A.), VARNER (J.E.) and BURRELL (R.C.)

Separation of organic acids from plant tissues-chromatographic technique.

Anal. Chem., 1952, 24, 187-193

- 16 - BRUCE (W.F.)

Préparation de l'acide aconitique .

Synthèses organiques - vol II, Masson et Cie Ed., 1949, 14-15

- 17 - CADOGAN (J.I.G.) and PERKINS (M.J.)

Reactions of alkenes with radicals and carbenes.

The chemistry of alkenes, Interscience publishers, 1964, chap. 9

- 18 - CARLES (J.), SCHNEIDER (A.) et LACOSTE (A. M.)

Contribution à l'étude chromatographique des principaux acides organiques.

Bull. Soc. Chim. biol., 1958, 40, 225-226

- 19 - CHEFTEL (R.I.), MUNIER (R.) et MACHEBOEUF (M.)

Microchromatographie sur papier des acides aliphatiques hydrosolubles et non volatils. Utilisation d'une phase solvante alcaline puis d'une phase acide pour la microchromatographie à deux dimensions.

Bull. Soc. Chim. biol., 1952, 34, 380-387

- 20 - CHURCH (A.H.)

Note on some metamorphoses of oxalic acid.

J. chem. Soc., 1863, 16, 301

- 21 - CIER (A.), NOFRE (C.), RANC (M.), LEFIER (A.)

Recherches sur les mécanismes de l'hydroxylation aromatique par des systèmes chimiques à processus radicaliques.

Bull. Soc. chim., 1959, 1523

- 22 - COIC (Y.) et coll.

Transformation de l'acide cis-aconitique en isomère trans au cours de la chromatographie sur silice : application au dosage de l'acide aconitique dans les extraits végétaux.

C.R. Acad. Sci., 1961, 253, 1124-1127

- 23 - COLEMAN (G.H.), JOHNSTONE (H.F.)

Cyclohexene

Org. Syn., 1925, 5, 33

- 24 - COLLINS (C.H.), HAMMOND (G.S.)

The steric course of hydration of 1,2 - dimethylcyclohexene.

J. org. Chem., 1960, 25, 911 - 913

- 25 - COOK (R.J.), ROWLANDS (J.R.) and WIFFEN (D.H.)

The electron spin resonance (E.S.R.) spectra of γ -irradiated fumaric acid.

J. chem. Soc., 1963, 3520 - 3523

- 26 - CRAM (D.J.) et HAMMOND (G.S.)

Chimie organique.

Presses de l'Université Laval, Québec, 1963

- 27 - CRIEGEE (R.)

Osmiumsäure - ester als Zwischenproducte bei Oxydationen.

Ann. Chem., 1936, 522, 75

- 28 - CRISTOL (S.J.) and BRINDELL (G.D.)

Additions to bicyclic olefins. p-thiocresol and norbornylene.

J. amer. chem. Soc., 1954, 76, 5699 - 5703

- 29 - CUNDALL (R. B.) and GRIFFITHS (P. A.)

Radiation - induced cis-trans isomerization of butene-2 .

J. amer. chem. Soc., 1963, 85, 1211

- 30 - CUNDALL (R. B.) and GRIFFITHS (P. A.)

Energy transfer effects in the irradiation of benzene-butene-2 mixtures.

Trans. Faraday Soc., 1965, 1968-1980, 61

- 31 - CZAPSKI (G.) and ALLEN (A. O.)

The reducing radicals produced in water radiolysis :
solutions of oxygen - hydrogen peroxide - hydrogen ion.

J. phys. Chem., 1962, 66, 262-266

- 32 - CZAPSKI (G.), RABANI (J.) and STEIN (G.)

Reactivity of H atoms with Et OH and formate in aqueous solution.

Trans. Faraday. Soc., 1962, 58, 2160

- 33 - CZAPSKI (G.) and STEIN (G.)

Oxidation of Ferrous Ion in Aqueous Solution by Atomic Hydrogen.

Nature, 1958, 182, 598

- 34 - CZAPSKI (G.) and STEIN (G.)

Oxidation of ferrous ion in aqueous solution by atomic hydrogen.

J. phys. Chem., 1959, 63, 850-853

35 - CZAPSKI (G.) and SCHWARZ (H.A.)

The nature of the reducing radical in water radiolysis.

J. phys. Chem., 1962, 66, 471

36 - DAINTON (F.S.) and PETERSON (D.B.)

Forms of H and OH produced in the radiolysis of aqueous systems.

Proc. Roy. Soc., 1962, ser A, 267, 443

37 - DAINTON (F.S.) and WATT (W.S.)

The effect of pH on the radical yields in the γ - radiolysis of aqueous systems.

Nature, 1962, 195, 1294-1296

38 - DAUBEN (W.G.), BOZAK (R.E.)

Lithium aluminium hydride reduction of methylcyclohexanones.

J. org. Chem., 1959, 24, 1596-1597

39 - DAVIES (M.) and EVANS (F.P.)

Kinetics of some cis-trans isomerization reactions in solutions.

Trans. Faraday Soc., 1955, 51, 1506-1517

40 - DEBIERNE (A.)

Sur la décomposition de l'eau par les sels de radium.

Le radium, 1909, 6, 65

41 - DEBIERNE (A.)

Sur la décomposition de l'eau par les sels de radium.

C.R. Acad. Sci., 1909, 148, 703

42 - DEBIERNE (A.)

Recherches sur les gaz produits par les substances radioactives.

Décomposition de l'eau.

Ann. Phys., 1914, 2, 97

43 - DENTI (E.) and LUBOZ (M. P.)

Separation of 2, 4 - dinitrophenylhydrazones of carbonyl compounds by thin - layer chromatography.

J. Chromatog., 1965, 18, 325-330

44 - DERBYSHIRE (D.H.) and WATERS (W.A.)

Bromide cation, Br^+ , and its reactions.

Trans. Faraday Soc., 1949, 45, 749

45 - DEWHURST (H.A.), BURTON (M.)

Photolysis of hydrogen peroxide in aqueous solutions of hydrazine.

Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1956, 7, 27

46 - EKERT (B.), MONIER (R.)

Structure of thymine hydroperoxide produced by X - irradiation.

Nature, 1959, 184, BA B8

- 47 - ELLIOTT (T.H.), PARKE (D.V.) and WILLIAMS (R.T.)

The metabolism of cyclo [^{14}C] hexane and its derivatives.
Biochem. J., 1959, 72, n°2, 193-199

- 48 - EVANS (M.G.)

Polymerisation of monomers in aqueous solution.
J. chem. Soc., 1947, 266

- 49 - EVANS (M.G.), HUSH (N.S.) and URI (N.)

Energetics of reactions involving H_2O_2 , its radicals and its ions.
Quart. Rev., 1952, 6, 186

- 50 - FARMER (E.H.) and SUTTON (D.A.)

The course of autoxidation reactions in polyisoprenes and allied compounds. Part XI. Double bond movement during the autoxidation of a mono-olefin.
J. chem. Soc., 1946, 10-13

- 51 - FENTON (H.J.H.)

A new synthesis in the sugar group.
J. chem. Soc., 1897, 71, 375-383

- 52 - FENTON (H.J.H.), JACKSON (H.)

The oxidation of polyhydric alcohols in presence of iron.
J. chem. Soc., 1899, 75, 1

- 53 - FENTON (H.J.H.), JONES (H.O.)

The oxidation of organic acids in presence of ferrous iron.
J.chem. Soc., 1900, 77, 69

- 54 - FITTIG (R.)

Ueber die Einwirkung von Brom auf die Angelicasäure und Malein-
säure.
Ann. Chem., 1890, 259, 30

- 55 - FOSSE (R.), BRUNEL (A.), et THOMAS (P.E.)

Analyse quantitative de très petites quantités d'allantoïne à de très
grandes dilutions. Applications à l'urine humaine.
C.R. Acad. Sci., 1931, 192, 1615

- 56 - FRICKE (H.), MORSE (S.)

The chemical action of Roentgen rays on dilute ferrosulfate solutions
as a measure of dose.
Am. J. Roentgenol, 1927, 18, 430-432

- 57 - GARRISON (W.M.), WEEKS (B.M.), and COLE (S.)

pH effects in the radiolysis of aquo-organic systems.
Nature, 1962, 193, 1291

- 58 - GOERING (H.L.), ABELL (P.I.) and AYCOCK (B.F.)

Stereochemistry of the free radical addition of HBr to 1-bromocy-

clohexene and 1-methylcyclohexene.

J. amer. chem. Soc., 1952, 74, 3588-3592

59 - GOERING (H. L.) and LARSEN (D.W.)

Stereospecific radical addition of HBr to cis- and trans-2-bromo-2-butene.

J. amer. chem. Soc., 1957, 79, 2653

60 - GOERING (H. L.) and LARSEN (D.W.)

Stereochemistry of radical additions. IV - Radical additions of HBr and DBr to cis- and trans-2-bromo-2-butene.

J. amer. chem. Soc., 1959, 81, 5937

61 - GOERING (H. L.), RELYEA (D.I.) and LARSEN (D.W.)

Stereochemistry of radical additions. III -Radical addition of H_2S , thiophenol and thioacetic acid to 1-chlorocyclohexene.

J. amer. chem. Soc., 1956, 78, 348-353

62 - GOERING (H. L.) and SIMS (L. L.)

Stereochemistry of radical additions. II - Radical and ionic addition of HBr to 1-bromocyclohexene and 1-chlorocyclohexene.

J. amer. chem. Soc., 1955, 77, 3465-3469

63 - GOLUB (M.A.)

The radiation induced cis-trans isomerization of polybutadiene.II.

J. amer. chem. Soc., 1959, 81, 54-58

64 - GOLUB (M.A.)

Radiation induced cis-trans isomerization of polybutadiene. III.
J. amer. chem. Soc., 1960, 82, 5093-5098

65 - GONDOT (L.)

Contribution à l'étude qualitative de l'action du radical libre hydroxyle sur les acides organiques.
Thèse Doct. Pharm., Lyon, 1962

66 - GOULD (E.S.)

Mechanism and Structure in Organic chemistry.
Holt, Rinehart and Winston ed., New York, 1959

67 - GRAY (L.H.)

The presumed distribution of ions and excited groups in liquids.
J. Chim. phys., 1951, 48, 172-178

68 - GRIFFIN (G.W.)

Photodimerization of fumaric acid derivatives.
U.S. 3, 139, 395, 1964

69 - GRIFFIN (G.W.) and HAGER (R.B.)

Reductive cleavage of tetrasubstituted cyclobutanes : possible examples of homolytic fragmentations.
Rev. Chim. Acad. Rep. Populaire Roumanie, 1962, 7, 901-906

- 70 - GRIGNARD (V.), DUPONT (G.) et LOCQUIN (R.)

Traité de chimie organique - Masson et Cie ed., 1939, tome X, 287

- 71 - HABER (F.), WEISS (J.)

The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts.
Proc. Roy. Soc., 1934, 147 A, 332

- 72 - HAÏSSINSKY (M.)

Radiolyse γ de solutions alcalines et neutres. I - Solutions alcalines de phosphite de sodium.
J. Chim. phys., 1965, 62, 1141-1148

- 73 - HAÏSSINSKY (M.)

Radiolyse γ de solutions alcalines et neutres. II - Effet du pH sur les rendements.
J. Chim. phys., 1965, 62, 1149-1154

- 74 - HAMMOND (G.S.), LEERMAKERS (P.A.) and TURRO (N. J.)

Photosensitized cis-trans isomerization of the piperlylenes.
J. amer. chem. Soc., 1961, 83, 2396-2397

- 75 - HAMMOND (G.S.), LEERMAKERS (P.A.) and TURRO (N. J.)

Mechanisms of photoreactions in solutions. IX - Energy transfer from the triplet states of aldehydes and ketones to unsaturated compounds.
J. phys. Chem., 1962, 66, 1144

- 76 - HAMMOND (G.S.), SALTIEL (J.), LAMOLA (A.A.), TURRO (N.J.)...

Mechanisms of photochemical reactions in solution. XXII - Photochemical cis-trans isomerization.

J. amer. chem. Soc., 1964, 86, 3197-3217

- 77 - HART (E.J.) and BOAG (J.W.)

Absorption spectrum of the hydrated electron in water and in aqueous solutions.

J. amer. chem. Soc., 1962, 84, 4090-4095

- 78 - HART (E.J.), GORDON (S.) and HUTCHISON (D.A.)

Free-radical initiated $O^{16}O^{18}-H_2O^{16}$ exchange reaction in aqueous solution.

J. amer. chem. Soc., 1953, 75, 6165-6169

- 79 - HART (E.J.), GORDON (S.), and HUTCHISON (D.A.)

Hydrogen peroxide formation by γ -rays in $O^{16}O^{18}-H_2O^{16}$ aqueous solutions.

J. Chim. phys., 1955, 52, 570-576

- 80 - HART (E.J.), GORDON (S.) and THOMAS (J.K.)

Rate constants of hydrated electron reactions with organic compounds.

J. phys. Chem., 1964, 68, 1271

- 81 - HART (E.J.), THOMAS (J.K.) and GORDON (S.)

A review of the radiation chemistry of single -carbon compounds and some reactions of the hydrated electron in aqueous solutions. Radiation res., 1964, suppl. 4, 74-88

- 82 - HART (E.J.) and PLATZMAN (R.L.)

Radiation chemistry.

Mechanisms in Radiobiology -Academic Press ed., N.Y., 1961, vol I, 93-257

- 83 - HAYON (E.) and ALLEN (A.O.)

Evidence for two kinds of H atoms in the radiation chemistry of water.

J. phys. Chem., 1961, 65, 2181-2185

- 84 - HAYON (E.) and WEISS (J.)

Proc. 2nd Inter. Conf. Peaceful uses of At. Energy, Geneva,1958, 1959, 29, 80

- 85 - HENBEST (B.H.) and WILSON (R.A.L.)

Aspects of stereochemistry .Part I - Stereospecificity in formation of epoxides from cyclic allylic alcohols.

J. chem. Soc., 1957, 1958

- 86 - HOCHANADEL (C.J.) and CASEY (R.)

The yields of reducing radicals in the gamma radiolysis of water using carbon monoxide and oxygen as scavengers.

Radiation res., 1965, 25, 198 (abstracts)

- 87 - HUNT (J. P.), TAUBE (H.)

The photochemical decomposition of hydrogen peroxide. Quantum yields, tracer and fractionation effects.

J. amer. chem. Soc., 1952, 74, 5999

- 88 - JULIA (M.)

Mécanismes électroniques en chimie organique.

Gauthier - Villars ed., Paris, 1965

- 89 - KAILAN (A.)

Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. Der Einfluss der durchdringenden Strahlen auf wässrige Fumar- und Maleinsäurelösungen.

Monatsh. Chem., 1915, 36, 13-27

- 90 - KAILAN (A.)

Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. Über die Lage des Fumar-Maleinsäuregleichgewichts in der durchdringenden Radiumstrahlung.

Monatsh. Chem., 1920, 41, 305

91 - KAILAN (A.)

On reactions of the penetrating radium radiation and of the quartz ultra - violet.

Z. phys. Chem., 1920, 95, 215-246

92 - KEENE (J. P.)

Optical absorptions in irradiated water.

Nature, 1963, 197, 47-48

93 - KEENE (J. P.)

The absorption spectrum and some reaction constants of the hydrated electron.

Radiation res., 1964, 22, 1-13

94 - KHARASCH (M. S.) and FRIEDLANDER (H. N.)

Reactions of atoms and free radicals in solution. XIX - The comparative reactivities of double bonds in cyclic olefins toward free radicals.

J. org. Chem., 1949, 14, 239-247

95 - KOLESNIKOVA (L. P.), KAMZOLKIN (V. V.) and KHOTIMSKAYA (M. I.)

Determination of the composition of isomeric alcohols by gas chromatography.

Neftckhimiya, 1962, 2, 355-358

- 96 - KOMERS (R.), KOCHLOEFL (K.) and BAGANT (V.)

Gas-liquid partition chromatography of stereoisomeric methylcyclohexanols.

Chem. and Ind., 1958, 1405-1406

- 97 - KORNFELD (G.)

Die photochemische Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds in wässriger Lösung.

Z. phys. Chem., 1935, 29, 205

- 98 - KUN (E.) and GARCIA - HERNANDEZ (M.)

Identification and determination of ketoacids.

Biochim. biophys. Acta, 1957, 23, 181

- 99 - LAZZARINI (E.), PISCITELLI (A.)

On the gamma irradiation of aqueous solutions of maleic and fumaric acids.

Energia nucleare, 1961, 8, 406-408

- 100 - LEA (D.E.)

Actions of radiations on living cells -Cambridge University Press, Cambridge, 1946.

- 101 - LEA (D.E.)

Termination reaction in the photolysis of hydrogen peroxide in di-

lute aqueous solutions.

Trans. Faraday Soc., 1949, 45, 81

102 - LEA (D.E.)

Actions of radiations on living cells -2nd. ed. - Cambridge University Press, Cambridge, 1955

103 - LEFORT (M.)

Chimie des radiations des solutions aqueuses. Aspect actuel des résultats expérimentaux.

Actions chimiques et biologiques des radiations - Masson et Cie ed., première série, 1955.

104 - LEHMANN (H. P.), STEIN (G.), and FISCHER (E.)

Sensitized radiolytic isomerization of stilbene.

Chem. Commun., 1965, 22, 583-585

105 - LUSTIG (B.) und WACHTEL (H.)

Untersuchungen über die Wirkung der β - Strahlen des Radium auf einige organische Säuren, insbesondere auf die Maleinsäure.

Biochem. Z., 1938, 298, 330-339

106 - MACKENZIE (K.)

Alkene rearrangements.

The chemistry of alkenes - Interscience publishers, 1964, chap. 7

107 - MARKMAN (A.L.) and ZINKOVA (E.V.)

Problems of the kinetics of mutual transformation of cis-trans isomers. I - Carboxylic acids.

Zh. obshch. Khim., 1959, 29, 2362 - 2365

108 - MATHESON (M.S.)

The formation and detection of intermediates in water radiolysis. Radiation res., 1964, suppl. 4, 1-23

109 - MATHIEU (J.) et ALLAIS (A.)

Principes de synthèse organique. Introduction au mécanisme des réactions.

Masson et Cie ed., 1957

110 - MERZ (J.H.), WATERS (W.A.)

Some oxidations involving the free hydroxyl radical.

J. chem. Soc., 1949, 515

111 - MICHAEL (A.)

Untersuchungen über Alloisomerie.

J. prakt. Chem., 1895, 52, 323

112 - MILAS (N.A.)

The chemistry of petroleum hydrocarbons.

Reinhold publishing corporation, N.Y., 1955, 2, 417

- 113 - MILAS (N.A.), KURZ (P.F.) and ANSLOW (W.P.)

The photochemical addition of hydrogen peroxide to the double bond.
J. amer. chem. Soc., 1937, 59, 543

- 114 - NAMETKIN (S.), JARZEFF (A.)

Über einige derivate des 1-methyl-cyclohexens - 1.
Ber., 1923, 56, 1803

- 115 - NEF (J.V.)

Über das Verhalten der Zuckerarten in verdünnter ätzalkalischer
Lösung gegen überschüssiger Silberoxyd.
Ann. Chem., 1907, 307, 290

- 116 - NOFRE (C.)

Concept électronique et mécanisme de formation en phase aqueuse
des radicaux libres hydroxyles et perhydroxyles.
Thèse de pharmacie (2ème sujet), Lyon, 1960.

- 117 - NOFRE (C.) and CIER (A.)

Electronic aspects of Biochemistry.
Academic Press, N.Y., 1964, 397

- 118 - NOFRE (C.) et CIER (A.)

Effet des rayons γ sur les bases pyrimidiques en solution aqueuse
II - Thymine.
Bull. Soc. chim., 1966, 1326 - 1333

- 119 - NOFRE (C.), CIER (A.), MICHOU SAUCET (C.), PARNET (J.)

Action des radicaux libres hydroxyles sur les acides aminés.

C.R. Acad. Sci., 1960, 250, 2638

- 120 - NOFRE (C.), LE ROUX (Y.), GONDOT (L.) et CIER (A.)

Effet du radical libre hydroxyle sur les acides organiques aliphatiques.

Bull. Soc. chim., 1964, 2451-2460

- 121 - NOFRE (C.), LE ROUX (Y.) et CIER (A.)

Rôle des espèces chimiques issues de la radiolyse de l'eau dans la saturation des doubles liaisons carbone-carbone.

C.R. Acad. Sci., 1965, 261, 2887-2890

- 122 - NORDMANN (R.), GAUCHERY (O.), DU RUISSEAU (J.P.)

Chromatographie sur papier des acides organiques non volatils des liquides biologiques. I - L'urine. Technique chromatographique.

Bull. Soc. Chim. biol., 1954, 36, 1461

- 123 - NOSWORTHY (J.)

Energy transfer in the radiation chemistry of benzene solutions of dimethylfumarate.

Trans. Faraday Soc., 1965, 61, 1138-1145

- 124 - OSTERBERG (A.E.) and KENDALL (E.C.)

The preparation of certain derivatives of cyclohexane.

J. amer. chem. Soc., 1920, 42, 2620

- 125 - OSTEUX (R.) et LATURAZE (J.)

Séparation d'acides au sein d'éther humide sur Amberlite IR - A 400.

C.R. Acad. Sci., 1954, 239, 512

- 126 - PATAI (S.) and RAPPOPORT (Z.)

Nucleophilic attacks on carbon-carbon double bonds.

The chemistry of alkenes. Interscience publishers, 1964, chap. 8.

- 127 - PAWOLLECK (B.)

Substitutionsprodukte der Citronensäure und ein Versuch zur Synthese der letzteren.

Ann. Chem., 1875, 178, 150-170

- 128 - PAWOLLECK (B.)

Dérivés de substitution de l'acide citrique et essai de synthèse de cet acide .

Bull. Soc. chim., 1876, 25, 461

- 129 - PITZER (K.S.) and GELLES (E.)

Magnetic catalysis of decarboxylation and other reactions.

J. amer. chem. Soc., 1955, 77, 1974-8

130 - PLATZMAN (R.L.)

Basic mechanisms in Radiobiology, Nat. Res. Council Publication
305 - Washington, D.C., 1953

131 - POHLOUDEK- FABINI (R.), WOLLMANN (C.), WOLLMANN (H.)

Physiology of metabolically important acids. III - Determination
of isocitric acid in plant materials.
J. Chromatog., 1959, 2, 525-530

132 - PONZIO (M.) - cité par LAZZARINI (E.) et PISCITELLI (A.)

Radioterapia, Radiobiologia e Fisica medica, 1951, 6, 242

133 - PRICE (C.C.)

Les mécanismes des réactions de la double liaison carbone-carbone, trad. Dunod, 1951

134 - PULLMAN (B.) and PULLMAN (A.)

Quantum Biochemistry.
Interscience publishers, N.Y., London, 1963

135 - PUTNEY (F.K.) and PRATT (A.W.)

X - irradiation of L-malic acid in aqueous solutions.
Radiation res., 1956, 5, 134-145

- 136 - RABANI (J.) and STEIN (G.)

Yield and reactivity of electrons and H atoms in irradiated aqueous solutions.

J. chem. Phys., 1962, 37, 1865-187

- 137 - RIGG (T.), STEIN (G.) and WEISS (J.)

The action of X - rays on ferrous and ferric salts in aqueous solutions.

Proc. Roy. Soc., Ser. A, 1952, 211, 375

- 138 - SALTIEL (J.)

The mechanisms of some photochemical reactions of organic molecules.

Survey of progress in chemistry - Academic Press, 1964, 2, 239-3

- 139 - SAMUEL (A.H.) and MAGEE (J.L.)

Radiation chemistry. II - Tract effects in radiolysis of water.

J. chem. Phys., 1953, 21, 1080

- 140 - SCHWARZ (H.A.)

A determination of some rate constants for the radical processes in the radiation chemistry of water.

J. phys. Chem., 1962, 66, 255 - 62

141 - SCHWARZ (H.A.)

Recent research on the radiation chemistry of aqueous solutions.
Advances in radiation biology, Academic Press., N.Y., London,
1964, 1, 1-32

142 - SKELL (P.S.) and ALLEN (R.G.)

Stereochemistry of radical processes - Stereospecific trans addition of HBr to propyne.
J. amer. chem. Soc., 1959, 81, 5383

143 - SKRAUP (Z.H.)

Über die Umwandlung der Maleinsäure in Fumarsäure.
Monatsh. Chem., 1891, 12, 107

144 - SPINKS (J.W.) and WOODS (R.J.)

An introduction to radiation chemistry, Wiley and Sons ed., N.Y.,
1964

145 - STOERMER

Rearrangement of β, γ -unsaturated acids by ultra-violet light.
Ber., 1909, 42, 4870

146 - SWALLOW (A.J.)

Radiation chemistry of organic compounds.
Pergamon press ed., 1960

- 147 - SWENSON (G.W.), ZWICKER (E.F.), GROSSWEINER (L.I.)

Hydrated electron. Production and role in photobiology.

Science, 141, 1042 - 1043

- 148 - SWERN (D.)

Primary products of olefinic autoxidations.

Autoxidation and antioxidants. Interscience publishers, N.Y.,
1961, 1, chap. I.

- 149 - Synthèses organiques. II - Masson et Cie ed., 1949, 265
cyclohexylbenzène - note 1 : préparation du cyclohexène

- 150 - THOMAS (J.K.), GORDON (S.), and HART (E.J.)

The rates of reaction of the hydrated electron in aqueous inorganic
solutions.

J. phys. Chem., 1964, 68, 1524

- 151 - TURRO (N.J.)

Molecular photochemistry.

W.A. Benjamin ed., N.Y., 1965

- 152 - UREY (H.C.), DAWSEY (L.H.), RICE (F.O.)

The absorption spectrum and decomposition of hydrogen peroxide
by light.

J. amer. chem. Soc., 1929, 51, 1371

153 - WACHOLTZ (F.)

Photochem. action of Br on maleic and fumaric - diethylester
Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1927, 1, 125

154 - WALLING (C.)

Free radicals in solution.
John Wiley and sons ed., N.Y., 1957

155 - WATERS (W.A.)

Organic chemistry.
John Wiley and sons ed., N.Y., 1953, 4, 1120

156 - WEISS (J.)

Chemical action of ionizing radiation on aqueous solutions.
J. Chim. phys., 1949, 46, 593 - 6

157 - WEISS (J.)

Electron transition processes in the mechanism of oxidation and
reduction reactions in solutions.
Naturwissenschaften, 1935, 23, 64

158 - WEISS (J.)

Radiochemistry of aqueous solutions.
Nature, 1944, 153, 748 - 750

159 - WEISS (J.)

Role of hydrogen - molecule ions in aqueous solutions.

Nature, 1950, 165, 728

160 - WILEY (R.H.) and PARISH (D.J.)

γ - radiation-induced homopolymerization of diethylfumarate.

J. Polymer. Sci., 1960, 45, 503

161 - WILLIAMS (G.H.)

The stereochemistry of homolytic processes.

Progress in Stereochemistry, W. Klyne and P. B. D. de la Mare
eds., Butterworths Scientific Publications, London, 1958, 2,
39 - 64

162 - WINICKI (B.)

Polymérisations induites par les radiations ionisantes.

Thèse de pharmacie (2ème sujet), Lyon, 1961

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	Page 1
GENERALITES	5
CHAPITRE I : Espèces chimiques issues de la radiolyse de l'eau	7
A - Introduction	7
B - Interaction des rayonnements ionisants avec la matière	8
1 - Excitation	9
2 - Ionisation	10
3 - Dissociation	10
C - Espèces chimiques	11
1 - Radical hydroxyle	11
2 - Espèces réductrices	15
a - électron hydraté	15
b - atome d'hydrogène	19
3 - Influence de l'oxygène et du pH	21
CHAPITRE II : Chimie, photochimie et radiochimie des alcènes	27
A - Introduction	27
B - Isomérisation	30
1 - Isomérisation par la chaleur	30
2 - Isomérisation catalysée par les acides et les sels	31

3 - Isomérisation nucléophile	Page	32
4 - Isomérisations photosensibilisées		33
5 - Isomérisation par les rayonnements ionisants		36
6 - Isomérisation par les radicaux libres		37
C - Polymérisation		38
1 - Polymérisation ionique		38
2 - Polymérisation radicalaire		38
3 - Dimérisation par cycloaddition		39
D - Autoxydation		40
E - Hydroxylation		42
1 - Hydroxylation ionique		42
a - hydroxylation trans		42
b - hydroxylation cis		43
2 - Hydroxylation radicalaire		44
F - Hydratation		47
1 - Hydratations ioniques		47
2 - Hydratation radicalaire		48
G - Réduction		48
1 - Hydrogénation des alcènes-procédés classiques		49
2 - Action des espèces chimiques issues de la radiolyse de l'eau		49
a - électron hydraté		50
b - atome libre d'hydrogène		50

TRAVAIL PERSONNEL	Page 53
CHAPITRE I : Conditions expérimentales	55
A - Les produits utilisés	55
1 - Molécules stables	55
2 - Molécules marquées	56
B - Conduite des réactions	60
1 - Irradiation gamma	60
2 - Réaction de Fenton	61
3 - Photolyse du peroxyde d'hydrogène	62
C - Techniques analytiques	62
1 - Isolement et identification des acides	63
2 - Isolement et identification des dérivés cyclohexaniques	66
3 - Analyse quantitative	68
CHAPITRE II : Résultats	71
A - Etude qualitative	71
1 - Irradiation gamma	71
2 - Réactif de Fenton	78
3 - Photolyse du peroxyde d'hydrogène	79
B - Etude quantitative	79
1 - Irradiation gamma	79
2 - Réactif de Fenton	87
3 - Photolyse du peroxyde d'hydrogène	88

CHAPITRE III : Discussion	Page 91
1 - Isomérisation	91
2 - Hydroxylation	93
3 - Hydratation	99
4 - Réduction	105
CONCLUSIONS	111
BIBLIOGRAPHIE	113

DEUXIEME SUJET

Propositions données par la Faculté

ANALYSE DES COMPOSES ORGANOPHOSPHORES
PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU PROTON

